



**Universidade de  
Aveiro  
2014**

Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica

**Ana Sofia da Costa  
Ferreira**

**FORMULAÇÃO DE UM GRÉS PORCELÂNICO  
SUPER-BRANCO E TRANSLÚCIDO**





**Universidade de  
Aveiro  
2014**

Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica

**Ana Sofia da Costa  
Ferreira**

## **FORMULAÇÃO DE UM GRÉS PORCELÂNICO SUPER-BRANCO E TRANSLÚCIDO**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Paula Vilarinho, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.



Dedico aos meus pais e amigos pelo apoio.



## **O júri**

Presidente

**Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas**  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

**Engenheiro Carlos Américo Almeida Machado Pinto**  
Diretor Industrial da Grestel, Produtos Cerâmicos SA (arguente)

**Professora Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho**  
Professora associada da Universidade de Aveiro (orientadora)





## **Agradecimentos**

Agradeço à minha orientadora Prof. Paula Vilarinho, pelas diretrizes deste trabalho.

Agradeço à Universidade de Aveiro e ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, pela disponibilidade de recursos e pela dedicação de seus funcionários, assim como aos meus colegas de curso.

Agradeço à empresa Revigrés – Indústria de Revestimentos de Grés, Lda., na pessoa do Eng.º Jorge Girão, pela oportunidade para a realização deste estágio e ao grupo de funcionários do laboratório pela ajuda prestada.

Agradeço em especial à minha família e amigos pela paciência, carinho e apoio incondicional.



**Palavras-chave**

Grés porcelânico, brancura, translucidez, rendimento da cor.

**Resumo**

O presente trabalho surge em parceria com a empresa Revigrés – Indústria de Revestimentos de Grés, Lda., com o objetivo de criar uma nova formulação de grés, a partir das formulações já existentes na empresa, com elevada brancura e translucidez e o aumento do rendimento da cor, mantendo as restantes propriedades mecânicas do corpo sinterizado.

Para tal, estudou-se a alteração das suas composições: i) diminuir a percentagem de componentes da pasta que não cozem branco; ii) estudar o efeito de possíveis agentes branqueadores na cor e nas propriedades dos produtos cerâmicos alvo, e iii) estudar o efeito da adição de fritas cerâmicas, com o intuito de minimizar a porosidade e aumentar a densidade das pastas e, consequentemente maximizar a translucidez da pasta.



**Keywords**

Porcelain stoneware, whiteness, translucency, colour yield.

**Abstract**

The present work is a partnership with “Revigrés - Indústria de Revestimentos de Grés, Lda.” with the aim to create a new formulation of stoneware, from the existing formulations of the company, with high whiteness and translucency and increasing the colour performance, maintaining all other mechanical properties of the sintered body.

For that purpose, we studied the changes of its compositions: i) reduce the percentage of components that don't sinter in white; ii) study the possible effects whitening agents have on the colour and properties in the ceramics, and iii) study the effect of adding ceramic frits, in order to minimize the porosity and increase the density of the sinter body and consequently maximize the translucency of the body.



# Índice

Índice .....	15
Índice de figuras .....	17
Lista de tabelas .....	19
Lista de Símbolos .....	21
Lista de abreviaturas .....	22
CAPÍTULO 1 .....	23
1. Introdução .....	1
1.1. Objectivos .....	1
1.2. A empresa .....	3
CAPÍTULO 2 .....	5
2. Estado da arte: o grés porcelânico .....	6
2.1. A evolução do grés porcelânico .....	7
2.1.1. Tipologia e caraterísticas técnicas .....	9
2.2. Processo de fabrico na empresa .....	11
2.3. Matérias-primas e microestrutura .....	13
2.3.1. Matérias-primas plásticas .....	15
2.3.2. Matérias-primas não plásticas .....	17
2.3.3. Aditivos que conferem cor .....	19
2.3.4. Aditivos que conferem translucidez .....	23
2.3.5. Métodos alternativos de sinterização para obtenção de cerâmicas transparentes ou translúcidas .....	27
CAPÍTULO 3 .....	29
3. Procedimento experimental: .....	31

3.1.	Caracterização das matérias-primas .....	36
3.1.1.	Análise mineralógica por difração de raios X .....	37
3.1.2.	Análise granulométrica.....	37
3.1.3.	Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e TG).....	37
3.1.4.	Análise térmica dilatométricas .....	38
3.2.	Caracterização das pastas e provetes .....	39
3.2.1.	Perda ao Rubro e Retração Linear .....	39
3.2.2.	Absorção de água, densidade e porosidade aparentes .....	40
3.2.3.	Resistência mecânica.....	41
3.2.4.	Colorimetria .....	41
3.2.5.	Translucidez .....	42
3.2.6.	Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	44
CAPÍTULO 4.....		47
4.	Resultados e discussão .....	48
4.1.	Matérias-Primas usadas nas pastas Transparentes e ExtraBranca s.....	49
	Fases cristalinas detectadas .....	53
4.2.	Novas composições de pastas transparentes .....	60
4.3.	Novas composições de pastas ExtraBranca s .....	71
4.4.	Análise das pastas da Ariostea .....	79
CAPÍTULO 5.....		85
5.	Conclusão.....	87
Referências Bibliográficas.....		89



## Índice de figuras

Figura 1 – Diagrama do processo de fabrico do grés porcelânico técnico (adaptado de E. Sanchés <sup>12</sup> ). .....	12
Figura 2 - Diagrama ternário argila-quartzo-feldspato com a região de formulação do grés porcelânico <sup>16</sup> .....	14
Figura 3 - Representação esquemática das diferentes interações da luz com a matéria adaptada de Courtellemont P. <sup>31</sup> .....	20
Figura 4 - Espaço de cor CIELAB <sup>35</sup> .....	21
Figura 5 – Exemplo de porcelana translúcida <sup>45</sup> .....	24
Figura 6 – Exemplo de vidro translúcido <sup>46</sup> .....	24
Figura 7 - Esquema das causas dispersão da luz incidente na microestrutura de um grés porcelânico, a) fronteiras de grão grão; b) porosidade fechada; c) fases secundárias; d) diferentes ângulos refrações e; e) irregularidades na superfície.....	25
Figura 8 – Representação esquemática do procedimento para a preparação de provetes. ....	32
Figura 9 – Representação esquemática da estratégia experimental usada para alteração das pastas “Transparentes”.....	33
Figura 10 – Representação esquemática do procedimento experimental para as pastas “ExtraBranças”. ....	34
Figura 11 – Colorímetro Minolta CM-508d da Revigrés.....	42
Figura 12 – Vista geral do sistema medidor de translucidez desenvolvido para este trabalho: fonte luminosa (LED), amostra e foto díodo ligado a um voltímetro. ....	44
Figura 13 – Pormenor do sistema medidor de translucidez Pormenor do sistema medidor de translucidez do sistema desenvolvido no decurso deste trabalho: luz incidente na amostra e foto díodo. ....	44
Figura 14 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas das matérias-primas plásticas .....	50
Figura 15 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas das matérias-primas não plásticas .....	50
Figura 16 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas dos aditivos .....	51
Figura 17 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das argilas C, D e E. ....	56
Figura 18 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) dos caulinos A e B. ....	57
Figura 19 - Análise dilatometria (DIL) das matérias-primas plásticas: argila C, D e E, e caulino A e B. ....	57
Figura 20 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das matérias-primas não plásticas: feldspato A e D, areia e fundente B.....	58
Figura 21 - Análise dilatométrica (DIL) dos aditivos: fundente A e B e branqueador B. ....	58
Figura 22 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas das novas formulações transparentes. ....	60
Figura 23 - Análise térmica (a) diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) das novas formulações transparentes .....	63
Figura 24- Análise dilatométrica (DIL) das novas formulações transparentes.....	63

Figura 25 – Fotografias dos provetes das novas formulações transparentes, sem pigmento (TP, TD1, TD2, TD2 CB, TD2 BaCO, T5FT, T10FT, T5FB, T10FB E T5Ca).....	67
Figura 26 - Fotografias dos provetes das novas formulações transparentes com 2% de pigmento vermelho (TP, TD1, TD2, TD2 CB, TD2 BaCO, T10FT e T5FB) .....	67
Figura 27 - Micrografias obtidas por análise SEM (duas ampliações), da superfície de corte polida das amostras TP (a e b), TD2 (c e d), TD2 CB (e e f), TD2 BaCO (g e h) e T10FB (i e j) .....	70
Figura 28 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas das novas formulações ExtraBranca s .....	71
Figura 29 - Análise térmica (a) diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) das novas formulações ExtraBranca s .....	74
Figura 30 - Análise dilatométrica (DIL) das novas formulações ExtraBranca s .....	74
Figura 31 - Fotografias dos provetes das novas formulações ExtraBranca s sem pigmento (EP, E5FB, E10FB, E15FB, E5FT, E10FT, EBaCO, E5Ca e E10Ca).....	76
Figura 32 - Fotografias dos provetes das novas formulações ExtraBranca s com 2 % de pigmento vermelho (EP, E5FB, E10FB e E10FT) .....	76
Figura 33 - Micrografias obtidas por análise SEM (duas ampliações), da superfície de corte polida das amostras EP (a e b), E10FB (c e d), E10FT (e e f) e EBaCo (g e h). .....	77
Figura 34 –EDS da amostra EP - a) zona dos cristais e b) zona vítrea F10FB - e da amostra E10FB - c) zona dos cristais e d) zona vítrea. ....	78
Figura 35 – Fotografias de amostras da coleção <i>Ultra Iridium</i> , Ariostea, com um foco de luz sob a peça. ....	79
Figura 36 - Micrografias obtidas por análise SEM (duas ampliações), da superfície de corte polida da amostra Iridium (a e b), e mapa de EDS da superfície de corte polida (c e d).....	82
Figura 37 – Fotografia de um provete A1.....	83

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Características técnicas do grés porcelânico segundo as normas ISO <sup>3,5</sup> .....	11
Tabela 2- Pasta transparente com adição de diferentes proporções de argila (TD1 e TD2) caulino (TD2 CB) e carbonato de bário (TD2 BaCO) .....	35
Tabela 3- Pasta transparente com adição de diferentes proporções de frita transparente (T5F e T10FT) frita Branqueadora (T10FB) e calcite (T5Ca e T10Ca).....	35
Tabela 4 - Pasta ExtraBranca com adição de diferentes proporções de frita branqueadora (E5FB, E10FB e E15FB), frita transparente (E5TF e E10TF), carbonato de bário (EBaCO) e calcite (E5Ca e E10Ca) .....	36
Tabela 5 - Granulometria média das matérias-primas.....	51
Tabela 6 – Coordenadas L*a*b* das matérias-primas.....	52
Tabela 7 – Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX das matérias-primas plásticas: argilas C, D e E, e caulinos A e B. ....	52
Tabela 8 – Análise química de FRX das matérias-primas plásticas: argilas C, D e E e caulinos A e B.....	53
Tabela 9 - Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX das matérias-primas não plásticas: feldspatos A, D e Areia.....	53
Tabela 10 – Análise química através de FRX das matérias-primas não-plásticas: feldspato A e D .....	54
Tabela 11 - Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX dos aditivos: fundentes A e B e branqueadores A e B .....	55
Tabela 12 - Análise química através de FRX dos aditivos: fundente A e B, branqueadores A e B, e frita branqueadora.....	55
Tabela 13- Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX das novas formulações transparentes .....	61
Tabela 14 – Análise química FRX da pasta Transparente Padrão (TP) .....	61
Tabela 15 – Coordenadas L*a*b* das novas formulações transparentes, sem e com pigmento.....	64
Tabela 16- Parâmetro médios das novas formulações transparentes, cozidas a 1210 °C, onde P - porosidade aparente; $\rho$ - densidade <i>bulk</i> ; A.A. - absorção de água; R.L - retração linear de cozedura; P.R - perda ao rubro.....	65
Tabela 17 - Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX das novas formulações ExtraBranca s .....	72
Tabela 18 - Análise química FRX da pasta ExtraBranca padrão (EP) .....	72
Tabela 19 - Coordenadas L*a*b* das novas formulações ExtraBranca s, sem e com pigmento vermelho .....	75
Tabela 20 - Parâmetro médios das novas formulações ExtraBranca s, cozidas a 1210 °C, onde P - porosidade aparente; $\rho$ - densidade <i>bulk</i> ; A.A. - absorção de água; R.L - retração linear de cozedura; P.R - perda ao rubro.....	75
Tabela 21 - Fases cristalinas detetadas pela análise DRX das composições TP, EP e Iridium.....	79
Tabela 22 - Análise química FRX das composições TP, EP e Iridium .....	80
Tabela 23 – Características técnicas gerais das pastas da Revigrés e da Iridium.....	81
Tabela 24 - Composição das novas pastas A1, A2 e A3.....	83
Tabela 25 – Características técnicas médias das amostras A1, A2 e A3 .....	84



## Lista de Símbolos

$a^*$	Cromaticidade na direção do verde (-) ao vermelho (+)
A.A.	Percentagem de absorção de água (%)
$b$	Largura do corpo de prova (mm)
$b^*$	Cromaticidade na direção do amarelo (+) ao azul (-)
CR	Carga de ruptura à flexão (N)
$e$	Espessura do corpo de prova (mm)
$E$	Módulo de Young (Pa)
$F$	Força de ruptura (N)
$F$	Carga aplicada (kgf)
$I$	Intensidade da luz transmitida pela amostra
$I_0$	Intensidade da luz incidente na amostra
$L$	Comprimento do provete a determinada temperatura (cm)
$L$	Distância entre as barras de apoio (mm)
$L^*$	Fornecer indicações relativamente ao branco e preto
$l_f$	Comprimento final dos provetes sinterizado (mm)
$l_i$	Comprimento inicial do provete em cru (mm)
$L_o$	Comprimento inicial do provete (cm)
$m$	Massa total da amostra (g)
$m_s$	Massa do provete em cru e seco (g)
$m_c$	Massa do provete sinterizado (g)
$m_a$	Massa da amostra impregnada pelo líquido (húmida) (g)
$m_i$	Massa da amostra imersa no líquido (g)
MOR	Módulo de ruptura à flexão (N/mm <sup>2</sup> ou MPa)
$n$	Índice de refração
$P$	Porosidade aparente (percentual volúmico de porosidade aberta) (%)
$P$	Tensão total sofrida por uma partícula (Pa)
P.R.	Perda ao rubro (%)
R.L.	Retração linear de cozedura (%)
$T$	Temperatura (°C)
$T_d$	Transmissão de luz da amostra dependente da espessura $d$ .

V	Volume exterior da amostra (cm <sup>3</sup> )
V <sub>p</sub>	Volume de porosidade aberta da amostra (cm <sup>3</sup> )
ε	Alongamento
ρ <sub>l</sub>	Densidade do líquido (g/cm <sup>3</sup> )
σ <sub>f</sub>	Resistência à fratura (MPa)
α	Coeficiente de expansão térmica linear (°K <sup>-1</sup> )
ν	Módulo de Poisson
ρ	Densidade bulk (massa volúmica global) (g/cm <sup>3</sup> )
ρ <sub>l</sub>	densidade do líquido (g/cm <sup>3</sup> )
ΔL	comprimento do provete inicial menos o comprimento do provete numa determinada temperatura

## Lista de abreviaturas

ATD	Análise Térmica Diferencial
DIL	Análise dilatométricas
DRX	Difração de raios X
EN	Norma Europeia
FRX	Fluorescência de raios X
ISO	International Organization for Standardization
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NP	Norma Portuguesa
SEM	Scanning Electron Microscope
TG	Análise Termogravimétrica

# **CAPÍTULO 1**

## Introdução





## **1. Introdução**

Na última década, a taxa de crescimento da produção global de grés porcelânico aumentou mais que qualquer outro produto cerâmico. As excelentes propriedades mecânicas juntamente com as melhorias estéticas deram ao grés porcelânico um lugar de destaque no mercado do pavimento/revestimento<sup>1</sup>. Pode ser considerado o material tecnologicamente mais avançado dentro deste tipo de produtos<sup>2</sup>.

Apesar deste crescimento, a indústria cerâmica prevê a estagnação da capacidade produtiva, pelo que é necessário fazer investimentos para aumentar a produtividade, automatizar o processo de produção, fazer um reforço da qualidade, no *design* e, ainda mais importante, diferenciação do produto a fim de aumentar a competitividade. A solução passa por apresentar no mercado produtos inovadores e únicos. Nos últimos anos têm surgido novas tipologias de grés porcelânico que podem ser classificadas pelas suas diferenças na superfície, que pode ser rugosa, texturada, polida ou vidrada, ou no corpo cerâmico, como a translucidez e brancura<sup>1</sup>.

Tradicionalmente, as matérias-primas que estão na base do grés porcelânico são matérias-primas naturais como argilas, caulinos, feldspatos e areia. Todavia, as novas tipologias que se pretendem para estes produtos, bem como as suas características, obrigam atualmente ao emprego de outras matérias-primas, como os óxidos sintéticos, mais puras e de maior reprodutibilidade.

### **1.1. Objectivos**

O presente trabalho tem como objetivo a formulação de novas pastas de grés porcelânico de elevada brancura e translucidez e de baixa permeabilidade partindo das formulações de pastas originais de grés porcelânico da Revigrés para produtos finais naturais, polidos ou não.

Os produtos cerâmicos de pavimento e revestimento querem-se cada vez mais versáteis em termos estéticos. Assim, a paleta de cores destes produtos, por recurso ao uso de pigmentos, deve ser a mais alargada possível. Os pigmentos, sendo muito dispendiosos (têm preços entre os 1,5 e 15 euros por kg) e podendo interferir com as

características de base das pastas, devem ser usados em quantidades mínimas (2 a 10% em peso). Uma parte considerável do preço final do produto corresponde ao gasto com os corantes. Portanto, de forma a maximizar o poder corante de um pigmento cerâmico, ou seja, obter a tonalidade mais intensa com o mínimo de pigmento adicionado, a pasta a corar deverá possuir o melhor equilíbrio entre translucidez e brancura possível para minimizar as interferências com os pigmentos usados. Os efeitos causados pelos pigmentos das pastas são dependentes do seu grau de translucidez; sendo até possível aproximar o aspecto final do produto às pedras naturais como o alabastro e o mármore, dependendo da translucidez da pasta cerâmica. Neste caso em particular, a translucidez da pasta é necessária porque se pretende tirar partido desta propriedade ótica para, juntamente com a coloração se criarem efeitos especiais de decoração oriundos do efeito de profundidade, que um corpo cerâmico translúcido potencia, face a um opaco.

Já as pastas de cor de queima branca são mais adequadas à obtenção de tons pastel, muito claros, como rosa claro, verde pálido, azul-turquesa. Estes tons são difíceis de obter com pastas de cor de queima amarelada ou avermelhada, pois a cor de base da pasta interfere com os pigmentos adicionados, tornando as cores mais escuras.

As pastas brancas e translúcidas a desenvolver neste trabalho deverão potenciar a maximização, otimização e constância da cor, para quantidades mínimas possíveis de pigmentos. Para tal, proceder-se-á à manipulação da composição das pastas originais de grés porcelânico da Revigrés o que passará por:

- i) Diminuir a percentagem de componentes da pasta que não cozem branco;
- ii) Estudar o efeito de possíveis agentes branqueadores na cor e nas propriedades dos produtos cerâmicos alvo, e;
- iii) Estudar o efeito da adição de fritas cerâmicas, com o intuito de minimizar a porosidade e aumentar a densidade das pastas e, conseqüentemente maximizar a sua translucidez. Contudo, como os branqueadores atuam como opacificadores, tentar-se-á encontrar um equilíbrio entre brancura e translucidez, que confira valor estético ao

produto final, diferenciando-o dos demais produtos existentes no mercado.

## **1.2. A empresa**

A Revigrés é uma empresa que produz revestimentos cerâmicos vidrados e revestimentos / pavimentos em grés porcelânico, fundada em 1977 na localidade de Barrô, no concelho de Águeda. A Revigrés é sem dúvida uma referência na área da cerâmica tradicional, tanto nacionalmente como no estrangeiro, pelo que exportam cerca de 50% da sua produção. Desde 1995 é uma empresa com Qualidade Certificada pelo Instituto Português da Qualidade.<sup>3</sup>

E em 1982 foram instalados novos fornos energeticamente mais eficientes e foi aberta a primeira delegação localizada em Lisboa.<sup>3</sup>

No ano de 1987 ocorreu uma transformação do processamento de matérias-primas com o objectivo de melhorar a qualidade do produto final e de facilitar a produção. Em 1989 foi implementada a monocozedura e um Laboratório de Investigação e Desenvolvimento, especializado no estudo das composições cerâmicas e controlo das matérias-primas, e Laboratórios de Fotografia e Serigrafia para o estudo e ensaio de novas soluções ao nível decorativo, o que implicou um investimento significativo.<sup>3</sup>

Em 2000/2001 foi construído um novo complexo industrial, a Revigrés Porcelanato, com vista ao avanço da produção de grés porcelânico. Sendo um produto cada vez mais procurado devido às suas características versáteis e modernas e como substituto das pedras naturais, este investimento revelou-se um passo importante para afirmação da empresa a nível nacional e internacional.<sup>3</sup>

A empresa também demonstra uma constante preocupação ao nível económico e ao longo dos anos foram optimizados processos de produção e substituídos equipamentos por novos de maior eficiência. Em 1997 foi feita a ligação à rede de gás natural, por ser um combustível menos poluente. No ano seguinte a Revigrés aderiu ao pacto de adaptação ambiental de forma a cumprir as normas europeias de gestão de qualidade de efluentes líquidos e gasosos, e resíduos sólidos

industriais. Em 2000, foi instalado equipamento de proteção ambiental para a certificação ISO 4000.<sup>3</sup>

A Revigrés diferencia-se no sector cerâmico por apostar fortemente no *design*, inovação, qualidade e serviço, que são reconhecidos pelos vários prémios que lhe têm sido atribuídos. Prova disso são o Prémio de *Design* de Produto no âmbito dos Prémios Nacionais de *Design* com a coleção mais completa a nível mundial em grés porcelânico com 38 cores em variados formatos e acabamentos. Outras coleções importantes são as Coleções de Autor, criadas por autores reconhecidos na arquitetura e artes plásticas.<sup>3</sup>

# **CAPÍTULO 2**

Estado da Arte



## **2. Estado da arte: o grés porcelânico**

O termo grés porcelânico deriva do termo italiano “gres porcellanato”, no qual “gres” se refere a produtos cerâmicos, de um modo geral, com uma estrutura compacta e com uma fase cristalina imersa numa matriz vítrea. Já o termo “porcellanato” refere-se às características técnicas, como a resistência mecânica e densidade, que se assemelham às da porcelana.<sup>4</sup> Quanto à aparência assemelha-se à do granito ou à das pedras naturais sendo, assim, um concorrente destas mas apresentado características técnicas melhores do que estas últimas, designadamente a maior resistência ao desgaste mecânico e químico, densidade mais elevada, uniformidade de cor e de propriedades físicas, maior facilidade de assentamento, menor preço, versatilidade de decoração e de formatos, e disponibilidade.<sup>2,5,6</sup> Além disso, ainda se caracteriza por ter uma baixíssima absorção de água ( $< 0,5 \%$ ), alta resistência mecânica ( $\geq 35 \text{ N/mm}^2$ ) e à abrasão ( $< 175 \text{ mm}^3$ ), com uma temperatura de cozedura entre os 1150 e os 1250° C.<sup>5</sup>

### **2.1. A evolução do grés porcelânico**

A evolução deste produto deu-se a meio do século XIX em Inglaterra, pela companhia *Minton*, que produzia revestimentos incrustados (“encáusticas”, uma técnica de pintura sob as peças em que os pigmentos eram misturados com cera e aplicados a quente), que substituiu a convencional conformação plástica pela prensagem de pós. Contudo, estes produtos apresentavam elevada porosidade, logo alta absorção de água pois eram manufacturados a baixas temperaturas. Na mesma altura, a *May and Company* (também inglesa) começou a fabricar mosaicos de pequenas dimensões com recurso à prensagem de pós, mas com uma temperatura de cozedura mais alta o que, por sua vez, conferia uma absorção de água mais baixa, de 3%. Este produto era naturalmente avermelhado devido ao elevado teor de ferro presente nas matérias-primas.<sup>7</sup>

Um outro precursor do revestimento porcelânico surgiu na Alemanha, o “clinker” entre os anos 20 e 30 do século XIX. Este *clinker* não se refere ao cimento, mas sim a “um tijolo feito de argilas mais ou menos fundidas que se densificam durante

*a queima com ou sem aditivos, e é queimada até estar totalmente sinterizada, isto é, sem porosidade aparente”<sup>7</sup>*. Devido à evolução tecnológica na construção civil, levou ao surgimento de um revestimento chamado de “*clinker fino*”, produzido por extrusão, sem a aplicação de vidrado na superfície e com uma absorção de água inferior a 3%, mas sempre maior que 1%. A partir dessa altura começou a ser produzido também em Itália.<sup>7</sup>

Nos anos 70 e 80, a indústria de pavimentos e revestimentos cerâmicos desenvolveu-se bastante em Itália e depois em Espanha. Deveu-se, sobretudo ao aparecimento da cozedura em fornos contínuos de rolos com ciclos únicos de cozedura de 45 a 60 minutos, a chamada monocozedura, ao contrário do que acontecia anteriormente, em que a cozedura era feita por fases, a primeira a uma temperatura mais baixa (chacota) e a segunda a uma temperatura mais elevada.<sup>5, 7</sup> Estes desenvolvimentos foram também acompanhados da preparação de massa de cor esbranquiçada. O desenvolvimento da monocozedura foi um avanço tecnológico marcante que trouxe inúmeras vantagens económicas e impulsionou marcadamente o processo de fabrico. A produção de pavimento e revestimento por monocozedura implicou à época alterações profundas na formulação das pastas e dos vidrados e do próprio processo de fabrico. Na sequência deste processo são também desenvolvidos produtos de pavimento / revestimento não vidrados com exigências a nível de desempenho como absorção de água muito baixa (~0%), elevada resistência à abrasão, elevada resistência mecânica, química e térmica para resistir às condições e uso e climatéricas mais exigentes, uniformidade de cores e facilidade de manutenção.<sup>2, 5, 7</sup>

Neste contexto de evolução constante e numa tentativa de aproximação das características do grés porcelânico à porcelana, no início da década de 90, surgiram novas composições chamadas de “brancas” ou “super-brancas”, que usavam matérias-primas de cor de queima mais claras. Em paralelo, foram desenvolvidas composições “translúcidas” que imitam certos minerais e pedras naturais e com as quais é possível atingir cores vivas e intensas com uma baixa percentagem de pigmentos.<sup>8</sup> Mas estas pastas chamadas de “translúcidas” não são realmente translúcidas no sentido lato da palavra, mas sim porque contêm uma maior quantidade de fase vítrea que lhes confere uma maior translucidez aumentando assim a eficácia do pigmento na obtenção de cores fortes e intensas. É um facto que os pigmentos cerâmicos apresentam custos



relevantes, portanto um corpo de cor clara e se ainda translúcido, permite reduzir significativamente a quantidade de pigmento necessária para obter a coloração desejada.<sup>9</sup> Esta é a razão por trás do objectivo deste trabalho.

Hoje em dia, o grés porcelânico distingue-se pela inovação na tecnologia de decoração da superfície e de formatos. Quanto aos formatos, estes vão dos mais pequenos, com peças de 300 x 300 mm, a formatos grandes, de 3600 x 1200 mm e que por sua vez também variam na espessura, desde os 10 mm aos 3 mm de espessura.<sup>3,6</sup>

Já as tecnologias de decoração de grés porcelânico desenvolveram-se bastante sendo, como já foi dito, um grande concorrente das pedras naturais. Desde vidrados e fritas, ao efeito “sal e pimenta”, às granilhas, impressão digital, carga de dupla prensagem, aplicação de sais solúveis, serigrafia, e a mais recente impressão de jato de tinta, entre outros, permite obter produtos com um *design* variado.<sup>7,10</sup>

Também têm sido desenvolvidos outros tipos produtos para responder a outro tipo de necessidade como a cerâmica antibacteriana que elimina 99,99% das bactérias mais perigosas e mais difíceis de extinguir como o E. Coli. Existe ainda pavimento com isolamento acústico e térmico recorrendo a adição de uma camada de cortiça na parte inferior da laje. Um outro produto é o pavimento amovível e reutilizável que não necessita de colas nem cimentos e de fácil aplicação (o pavimento cerâmico é encapsulado num polímero), as pode ser apenas usado no interior.<sup>3</sup>

### **2.1.1. Tipologia e caraterísticas técnicas**

Hoje em dia, o grés porcelânico pode ser classificado com base nas suas propriedades físicas, como “porcelanato técnico” ou “semi-técnico” como ilustrado na **Tabela 1**. A classificação de “técnico” é utilizado para identificar o grés porcelânico não esmaltado, enquanto o “semi-técnico” é utilizado para classificar os porcelanato que não atingiram as características do grés porcelânico técnico, por variados motivos. O grés porcelânico pode ainda ser classificado em três grandes tipos conforme o acabamento final aplicado na superfície: natural, polido ou esmaltado/vidrado.<sup>3,7</sup>

Neste trabalho, interessa o grés porcelânico técnico, não vidrado, do qual a seguinte **Tabela 1** apresenta as características técnicas, segundo a norma ISO 13006

(International Organization for Standardization), que é a norma que define, classifica e caracteriza o revestimento cerâmico.<sup>3,5</sup>

Segundo esta norma, o grés porcelânico técnico deve apresentar uma absorção de água igual ou inferior a 0,5%. A resistência à flexão deve ser igual ou superior a 35 N/mm<sup>2</sup> e carga ruptura superior a 1300 N para o grés porcelânico com uma espessura igual ou superior a 7,5 mm.<sup>5</sup>

A resistência à abrasão profunda vai depender da densificação do corpo cerâmico, quanto menor a porosidade do mesmo maior a resistência à abrasão. A classificação desta é dada pelo índice PEI, "*Porcelain Enamel Institute*".<sup>3</sup> Como o grés porcelânico técnico apresenta homogeneidade em toda a sua estrutura, a remoção de camadas da superfície, devido ao uso, não será muito adversa. É por isso o tipo de grés porcelânico mais aconselhável para as zonas de tráfego intenso, por oposição ao grés porcelânico esmaltado no qual não existe homogeneidade de superfície com o corpo cerâmico, devido ao vidrado.

A resistência ao choque térmico, gelo e manchas são, sem dúvidas, uns dos pontos fortes ao nível das características técnicas do grés porcelânico em comparação com as pedras naturais. O grés porcelânico é resistente ao gelo devido à ausência quase total de porosidade, pois como a água não consegue penetrar não vão existir problemas de expansão da mesma ao transformar-se em gelo, podendo ser utilizado no exterior. Devido ao processo de cozedura que o corpo cerâmico sofre, este também se torna inerte quimicamente, logo resiste ao ataque químico e não mancha, sendo adequado a laboratórios e outras indústrias.<sup>5</sup>

**Tabela 1 - Características técnicas do grés porcelânico segundo as normas ISO<sup>3, 5</sup>**

<i>Norma ISO</i>	<i>Característica técnica</i>	<i>Grés porcelânico técnico</i>
ISO 10545-3	Absorção de água	≤0,5 %
ISO 10545-4	Módulo de ruptura	≥ 35 N
	Carga de ruptura para espessuras ≥7,5mm	≥1300 N
ISO 10545-6	Resistência à abrasão profunda	≤175 Volume removido/mm <sup>3</sup>
ISO 10545-9	Resistência ao choque térmico	Exigida*
ISO 10545-12	Resistência ao gelo	Exigida*
ISO 10545-14	Resistência a manchas	Min. Classe 3

\*O material tem de ser resistente e não apresentar defeitos visíveis.

## **2.2. Processo de fabrico na empresa**

Na Revigrés, toda a linha de produção é automatizada e segue o diagrama que da **Figura 1**.

O processo de fabrico começa pela seleção das matérias-primas. A escolha é feita mediante a composição química e cor pretendida para o produto final. Estas, quando são recebidas na fábrica, são controladas através de uma série de análises com o objectivo de manter a homogeneidade dos produtos finais, reduzindo assim o risco de erros que só viriam a ser detectados durante o processo de fabrico, ou ainda mais tarde, o que corresponderia a um desperdício de material e trabalho. São feitas análises de controlo da humidade, resíduo ao peneiro, retração linear, perda ao rubro e controlo da cor. Após aprovação são armazenadas em silos.

As matérias-primas duras são moídas por via húmida, em moinhos de bolas cilíndricos. Existem dois tipos moinhos diferentes, contínuo e descontínuo, ambos subdivididos em duas câmaras. As matérias-primas plásticas são diluídas num turbo diluidor também por via húmida e com a ajuda de desfloculante. De seguida, estas duas suspensões (os duros e plásticos) são misturadas na segunda câmara do moinho.

Nesta etapa é controlada a densidade, viscosidade e resíduo ao peneiro da barbotina. É importante manter um controlo apertado da granulometria, que deve ser inferior a 0,5% para um resíduo ao peneiro de 45  $\mu\text{m}$ , para garantir as condições de compactação e reatividade entre as partículas durante a sinterização do produto<sup>11</sup>. As pastas que são para corar (com adição de corantes) são colocadas num tanque em que é adicionado o pigmento em suspensão, evitando assim o desperdício de pigmentos, caso haja algum problema com a barbotina.

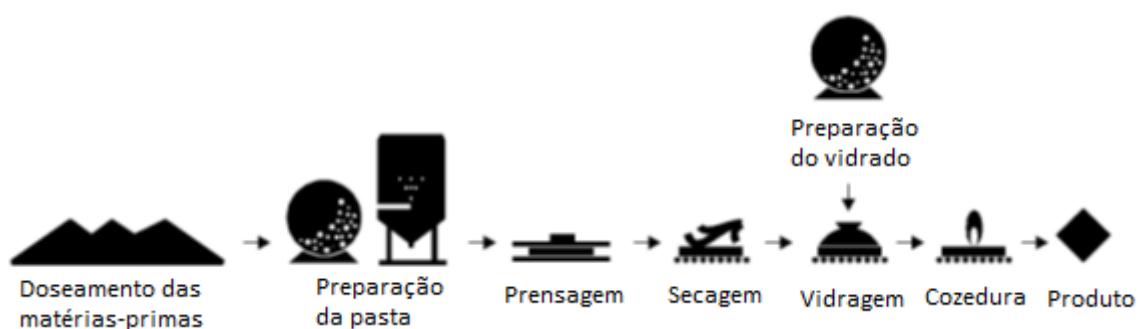


Figura 1 – Diagrama do processo de fabrico do grés porcelânico técnico (adaptado de E. Sanchés<sup>12</sup>).

Posteriormente, esta suspensão é atomizada, ou seja, a barbotina é seca através da sua pulverização numa câmara com fluxos de ar quente. O pó atomizado tem um tamanho médio de partícula, distribuição de tamanho médio de partícula, uma morfologia esférica e subesférica, que vão determinar as características reológicas do pó, o seu empacotamento e a compressibilidade na prensagem. Após atomização o pó possui uma humidade residual entre os 4,5 e 5,4% dependendo das pastas e, por vezes, também da época do ano.

Após a atomização segue-se a conformação por prensagem uniaxial a seco, com pressões entre os 400 a 500  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , dependendo do formato da peça. Após a prensagem, as peças ganham resistência mecânica, mas contêm ainda alguma humidade que é necessário retirar antes das etapas de decoração e cozedura. Assim, as peças prensadas são encaminhadas para os secadores verticais do tipo contra corrente, em que a temperatura do ar quente está entre os 150 e os 170  $^{\circ}\text{C}$ , na Revigrés. Durante este processo a humidade da peça é diminuída até cerca de 0,5 %.

As peças que são esmaltadas têm uma etapa anterior à cozedura. Existem vários tipos de esmaltados e várias técnicas associadas, conforme o aspecto final

desejado. Na vidragem mais comum é aplicada uma camada de engobe seguida de uma camada de vidrado por campânula. Após o vidrado pode ainda ser feita impressão digital (serigrafia) e posteriormente a peça é, ou não, coberta por granilha, por via húmida de forma a garantir a adesão das mesmas à superfície. A granilha tem como principais funções o aumento da resistência à abrasão e conferir um aspeto estético mais agradável, mais parecido ao das pedras naturais.

De seguida as peças vão para o forno de rolos contínuo, onde serão sinterizadas a temperaturas entre os 1190 e os 1220 °C, com ciclos que vão de 45 a 70 minutos, para formatos mais pequenos e para os maiores, respetivamente. As curvas de aquecimento e arrefecimento também são alteradas para cada tipologia de peça que se pretende cozer. Terminado o cozimento, as peças seguem para o polimento ou não.

Por fim, as peças são enviadas para a zona de controlo de qualidade onde são verificados os seguintes aspectos: comprimento, largura, espessura e esquadria das peças, a cor de superfície, defeitos pontuais e análise dos padrões. As peças sem defeitos são classificadas como de primeira classe. As restantes seguem para segunda classe ou vão para a reciclagem/caco. Também são efectuados testes à resistência mecânica, à abrasão e à resistência às manchas.

### **2.3. Matérias-primas e microestrutura**

O grés porcelânico é composto por várias matérias-primas e essa formulação é “desenhada” de forma a garantir um determinado desempenho para o produto final.

As matérias-primas que constituem o grés porcelânico podem ser classificadas em plásticas - como as argilas do tipo “*ball clay*” e os caulinos - e não plásticas - fundentes como os feldspatos, carbonatos - e “inertes” como a areia. Tipicamente uma composição de grés porcelânico inclui: 0 a 10% de caulinos, 10 a 20% de argilas e 0 a 20% de argilas pseudo-plásticas, 25 a 35 % de fundentes, como os feldspatos, e 10 a 15% de inertes, nomeadamente, areia e caco. É importante ter em conta que, tratando-se de matérias-primas de origem natural, podem ocorrer variações na sua natureza química, mineralógica, cristalográfica e morfológica, o que obriga à utilização de mais de um tipo da mesma matéria-prima (como é o caso das argilas) e a um regular e rigoroso controlo das matérias-primas, o que pode até levar à necessidade de

alteração das mesmas.<sup>13</sup> O teor de impurezas nas matérias-primas é um dos principais fatores que afeta a cor e a brancura final do produto, e estas últimas dependem também do tipo e da proporção de fases que se desenvolvem durante o ciclo de queima.<sup>7, 13, 14</sup> Desta composição, também podem fazer parte os pigmentos, geralmente óxidos, que são adicionados para colorir as pastas. Adicionalmente, poderão ser adicionadas outras matérias-primas em proporção reduzida com finalidades específicas, como a de melhorar determinada propriedade (como a titânia para aumentar a resistência mecânica) ou conferir determinado efeito estético (como o zircão para aumentar a brancura)<sup>15</sup>.

Do ponto de vista químico, a composição do grés porcelânico pode ser expressa através do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ , sendo  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  os óxidos maioritários e os restantes minoritários, incluindo o  $\text{CaO}$  e  $\text{ZrO}$ .<sup>16, 17</sup> Como é possível verificar na **Figura 2**, a composição do grés porcelânico (*“porcelain stoneware”*) encontra-se entre o campo da louça porcelânica (*“white stoneware”*) e da porcelana dentária (*“dental porcelain”*).<sup>16</sup>

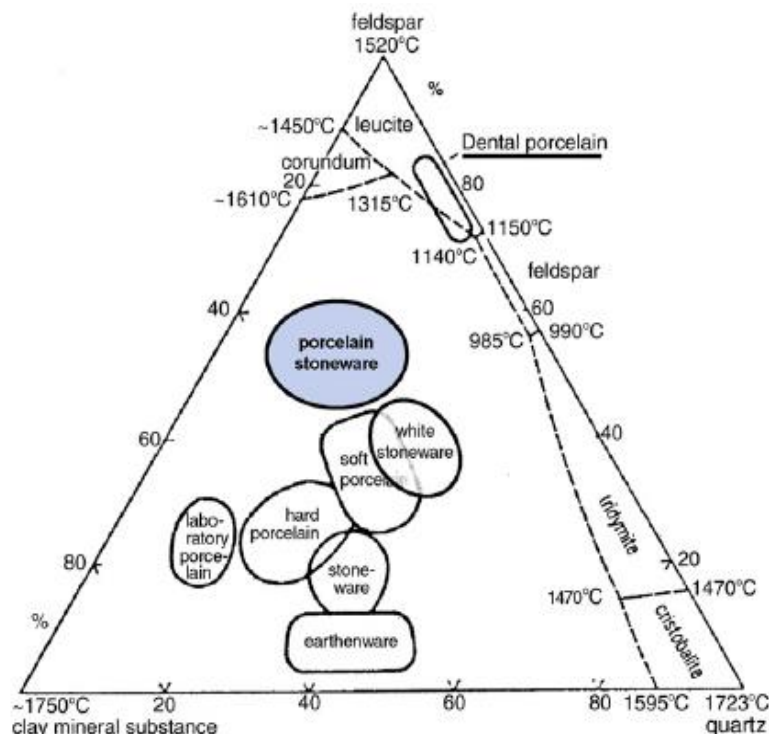


Figura 2 - Diagrama ternário argila-quartzo-feldspato com a região de formulação do grés porcelânico<sup>16</sup>.

Esta mistura de matérias-primas é termicamente tratada por forma a criar uma mistura de fases cristalina e vítrea.

### **2.3.1. Matérias-primas plásticas**

- **Argilas:**

As argilas têm como função proporcionar a plasticidade necessária ao corpo cerâmico para garantir um bom comportamento durante a conformação e adequada resistência mecânica após secagem, para evitar quebras durante o processo de fabrico<sup>18</sup>. Esta plasticidade deve-se à sua composição mineralógica, ao tamanho de partícula reduzido (caracteristicamente, 70% das partículas argilosas têm tamanho inferior a 2 µm), à presença de águas intercaladas na estrutura dos minerais argilosos e matéria orgânica.<sup>4, 13, 19</sup>

Estas partículas são silicatos hidratados de alumina, ferro e magnésio e apresentam uma estrutura cristalina em camada. Para além destes silicatos, existem outros minerais, como o quartzo, feldspato, calcite, micas, hematite, e ainda matéria orgânica e sais solúveis.<sup>13, 20</sup>

Quando seca, a argila torna-se rígida e consistente e após sinterização, a temperaturas, de uma forma geral, entre 1150 - 1250 °C adquire dureza. Também podem conter uma quantidade reduzida de caulinita, pois se for em excesso pode diminuir a plasticidade da pasta e afetar a sua resistência mecânica em seco e a sua densificação durante a cozedura, o que provocaria um aumento da absorção de água.<sup>21</sup>

#### “Ball clays”

As “ball clays” apresentam uma granulometria mais fina (< 1 µm) do grupo das argilas e são muito plásticas. Após cozedura apresentam cor creme clara e são menos refractárias que o caulino. São compostas basicamente por caulinita (alumínio hidratado de composição química  $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ), associada ao quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), montmorillonita, illita-montmorillonita e matéria orgânica. A montmorillonita,

$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ , é um silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado, de estrutura monoclinica.<sup>22</sup>

### “Fire clays”

As “fire clays”, como o próprio nome indica, são argilas refractárias com refractariedade, superior a 1500 °C, e após cozedura apresentam uma cor castanha clara. São constituídas essencialmente por caulinita, para além de quartzo, mica, ilite (filosilicato de fórmula química  $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$  de estrutura monoclinica), montmorillonita e matéria-orgânica.<sup>20, 22</sup>

### Caulinos:

O caulino é uma argila constituída fundamentalmente por caulinita que coze branco ou quase branco e é altamente refractária, ou seja, resiste sem fundir a elevadas temperaturas. É composto por outros minerais com o quartzo, feldspatos e mica.<sup>13</sup> Além de conferir brancura, também é a principal fonte de alumina, que é responsável por regular o equilíbrio das reacções durante a vitrificação.<sup>4, 22</sup>

No grés porcelânico é usada, normalmente, uma mistura de pelo menos dois tipos de argilas. As mais utilizadas são constituídas maioritariamente por quartzo, micas, montmorillonita e ainda ilite e caulinite.<sup>4, 13</sup> A utilização de quantidades em excesso de argilas cauliníticas pode afectar a plasticidade da pasta diminuindo-a, o que por sua vez afeta a resistência mecânica a seco e a densificação e ao aumento da absorção de água do corpo cerâmico sinterizado. Quando se trata de argilas ilíticas, a percentagem incluída na formulação de grés porcelânico deve ser baixa, pois não são facilmente desfloculadas e contém alguma quantidade de óxido de ferro, indesejável no grés porcelânico branco. Todavia possuem algum teor de potássio que ajuda a diminuir a temperatura de sinterização e ainda a percentagem de absorção de água do corpo sinterizado.<sup>21</sup>



### **2.3.2. Matérias-primas não plásticas**

- **Fundentes:**

Os fundentes são aplicados na indústria cerâmica com o objetivo de diminuir a temperatura de cozedura e acelerar o processo de sinterização, produza as primeiras fases líquidas durante o cozimento o que promove a densificação e consequente diminuição da absorção de água e aumento da resistência mecânica.

Após a prensagem, ainda existem muitos espaços vazios entre partículas que têm se ser preenchidos. O preenchimento desses poros, densificação, acontece com a fusão progressiva dos fundentes. A densificação o grés porcelanato acontece através da sinterização com a presença de fases líquidas, a uma temperatura máxima de densificação (cerca de 1220 °C).<sup>7, 15, 23</sup> Os fundentes têm ainda a capacidade de envolver os grãos maiores e mais refractários como o quartzo, que não reagiram. Contudo, o excesso de fase líquida e baixa viscosidade pode causar deformações pirop lástica indesejáveis. Esta deformação é ainda mais acentuada para grandes formatos de grés porcelânico.<sup>23</sup>

Os materiais mais comumente usados como fundentes são os feldspatos, mas também têm vindo a ser usados outros fundentes como o talco, óxido de zinco (ZnO), carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>) matérias-primas sintéticas como as fritas, e materiais reciclados como o vidro e o granito em pó.<sup>24</sup>

#### Feldspatos:

Os feldspatos são minerais ricos em quartzo e que contém na sua composição elementos como o sódio, o potássio, o cálcio e o lítio são aluminiossilicatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. São fundentes de alta temperatura, cuja decomposição origina o aparecimento de fase líquida a 990 – 1050 °C (a mais baixa para os de lítio seguido dos sódicos e por fim os potássicos) e por isso com elevado ponto de fusão. São comumente utilizados como fundentes na indústria cerâmica de barro branco (porcelana e grés porcelânico) com o objetivo de baixar a temperatura de sinterização das pastas cerâmicas mais refratárias.<sup>25</sup>

Os feldspatos mais usados são o feldspato sódico, Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub>, rico em sódio (também chamado de ortoclase), o feldspato potássico, K<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub> ou albite

e ainda feldspato plagioclase ou anortite,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ <sup>26,27</sup>. Este último é menos usado no grés porcelânico. O feldspato usado na composição da pasta promove a densificação, através do aparecimento da fase líquida durante a fase de maturação da pasta o que facilita a sinterização do corpo cerâmico e diminui fortemente a porosidade do corpo queimado. A formação desta fase líquida é promovida pelos óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e alcalinos-terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ). Contudo, a viscosidade da fase líquida formada depende da razão entre os óxidos formadores de rede (como o  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e os modificadores ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , sendo que o  $\text{K}_2\text{O}$  forma eutéticos a baixas temperaturas, e o  $\text{Na}_2\text{O}$  é gera menor viscosidades. Assim sendo, à medida que a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  aumenta, a viscosidade diminui, que que facilita a sinterização. Contudo, um excesso de fase líquida ou de diminuição da sua viscosidade aumenta a piroplasticidade e pode causar a deformação do corpo sinterizado.<sup>26, 28</sup>

- **Areia**

A areia/quartzo é a fonte mais comum e económica de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e é usada com inerte na indústria cerâmica. O  $\text{SiO}_2$  caracteriza-se por uma elevada temperatura de fusão (1830 °C) e elevada dureza (7 na escala de Mohs). Tem por funções facilitar a secagem, diminuir a plasticidade e retração elevadas durante a secagem e cozedura do corpo cerâmico. Ajuda a equilibrar a viscosidade e o fluxo vítreo reduzindo a deformação e retração do corpo cerâmico durante a cozedura.<sup>25,29, 30</sup>

As areias de quartzo e feldspáticas são as mais utilizadas, sendo estas as matérias-primas mais baratas de um grés porcelânico. A areia feldspática gera fase vítrea a temperaturas um pouco mais baixas que a areia de quartzo, pois esta possui maiores percentagens de quartzo e por isso torna-se mais refratária.<sup>29</sup>

A obtenção das características técnicas do produto final mencionadas em 2.1.1. está diretamente relacionada com a microestrutura do corpo cerâmico após a queima.

Durante a sinterização os minerais presentes na pasta de grés porcelânico sofrem várias alterações como: a decomposição dos minerais que dão origem a outros cristais ou a fases vítreas por volta dos 1000 °C. Por volta dos 1050°C inicia-se a formação de fase líquida. O restante divide-se por componentes cristalinos, como o

quartzo, de 10-30% em peso, a mulite, de 4-10% e fase vítrea, acima dos 15% em peso. No final da sinterização, por volta dos 1200 – 1230 °C, atinge-se a densificação máxima do grés porcelânico. A microestrutura típica de um grés porcelânico é comumente composta em média por 55 a 64% em peso por fase amorfa, 20 a 25% em peso por quartzo e 12 a 16% em peso de mulite.<sup>16, 17</sup>

### **2.3.3. Aditivos que conferem cor**

A cor é uma das questões de maior importância devido ao valor estético que confere ao grés porcelânico. Neste subcapítulo serão abordados assuntos como a percepção da cor, sistemas de percepção da cor, pigmentação e materiais branqueadores.

A cor de um objecto não é uma característica absoluta, mas sim uma percepção humana. O mesmo objecto quando iluminado por diferentes fontes de luz resulta em diferentes percepções da cor. Para que haja percepção da cor são fundamentais três elementos a funcionar em simultâneo: uma fonte de luz, um observador e um objecto.<sup>31</sup>

Quando um objecto é atingido pela luz podem acontecer três fenómenos: reflexão, absorção e refração/transmissão (**Figura 3**). A reflexão pode ser especular ou difusa de acordo com a rugosidade da superfície. Quando a superfície do objecto é brilhante significa que a luz foi totalmente reflectida, trata-se de reflexão especular, devido ao facto de a superfície ser muito pouco rugosa e por isso se refletir em apenas um ângulo. Quando a superfície é rugosa, a luz reflectida é dispersa em vários ângulos, tornando a superfície menos brilhante, ou seja, origina uma reflexão difusa.<sup>32</sup> No entanto, a maioria dos materiais exibe uma mistura destes dois tipos de reflexão em simultâneo. A absorção é um fenómeno que ocorre quando a luz incidente no objeto não é refletida, sendo absorvida pelo objecto.

As partículas de cor presentes no objecto vão determinar a cor do material, absorvendo e/ou refletindo a luz que o atinge.<sup>31</sup> Essa cor pode ser medida quantitativamente. A colorimetria é a ciência que permite quantificar fisicamente a percepção humana da cor, definindo a cor a partir de valores específico, excluindo as particularidades das condições de iluminação e as respostas do observador.<sup>31</sup>

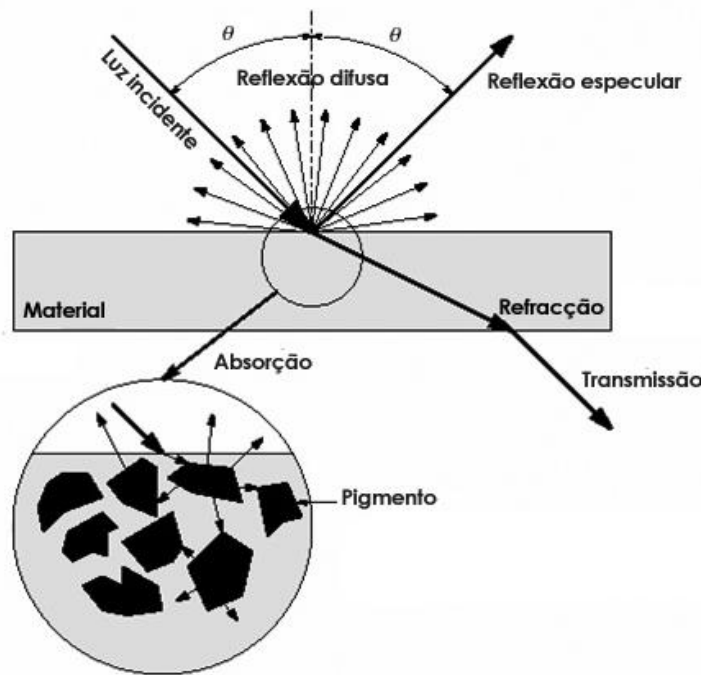


Figura 3 - Representação esquemática das diferentes interações da luz com a matéria adaptada de Courtellemont P.<sup>31</sup>

O sistema de quantificação da cor mais comumente usado é o *CIE* (*Commission Internationale de l'Eclairage*), desenvolvido durante o século XX, e apoia-se em parâmetros matemáticos de padronização e uniformização da cor. A luz refletida por qualquer superfície pode ser visualmente considerada como sendo uma mistura de vermelho com verde e azul em determinadas proporções e descreve a cor usando sistemas de três coordenadas dimensionais numa escala.<sup>31, 33</sup> Em 1976 surgiu o CIELAB e expressa três atributos de cor: tonalidade, saturação e luminosidade. Este é o sistema usado na indústria cerâmica, no qual as coordenadas  $L^*a^*b^*$  indicam um ponto no respectivo espaço colorimétrico, em que  $L^*$  corresponde à luminosidade, que varia entre o preto e o branco. O eixo  $a^*$  corresponde ao eixo vermelho-verde, e  $b^*$  ao eixo amarelo-azul.  $L^*$  varia de 0 a 100, em que o valor zero indica o preto, 100 o branco, e 50 o cinzento, como se pode verificar na **Figura 4**.<sup>34</sup> A leitura da cor é feita através da comparação relativamente a um padrão pré estabelecido.

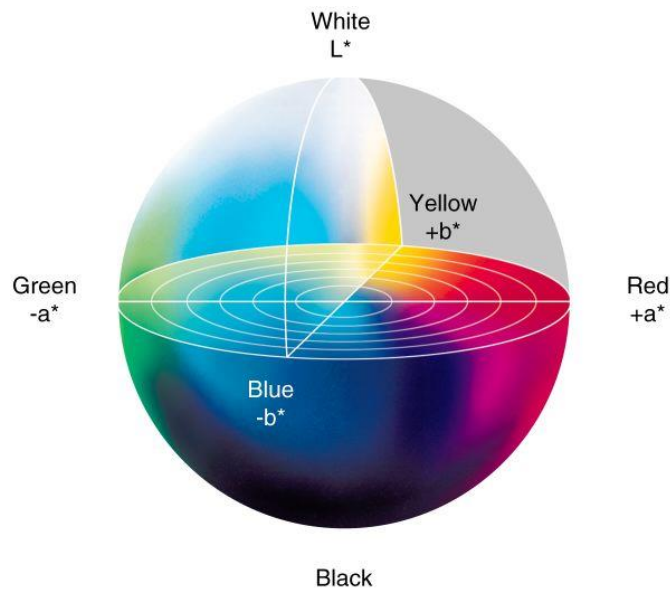


Figura 4 - Espaço de cor CIELAB <sup>35</sup>

- **Pigmentos**

Os pigmentos (ao contrário dos corantes que são substâncias solúveis em matrizes, formando uma solução), facultam cor pela simples dispersão das suas partículas coloridas no meio que se pretende colorir, formando uma mistura heterogênea (suspensão).<sup>31</sup>

Um dos principais requisitos dos pigmentos para a cerâmica é a resistência às altas temperaturas que são necessárias para obter a peça cerâmica final colorida. Portanto, um pigmento cerâmico é uma substância orgânica ou inorgânica branca, preta, colorida, que é constituída por pequenas partículas praticamente insolúveis no meio ou na matriz em que é incorporado e com os quais não reage nem química nem fisicamente, com o fim de conferir cor. Os pigmentos proporcionam cor pela simples dispersão das suas partículas massa cerâmica que se pretende colorir, formando uma mistura heterogênea. São misturados em pequenas quantidades (2 a 10% em peso) na pasta cerâmica.<sup>36, 37</sup>

Existem várias substâncias que conseguem dar cor aos materiais cerâmicos quando misturadas à pasta e, posteriormente, processados a altas temperaturas. A forma mais simples de dar cor ao corpo cerâmico é adicionando óxidos ou sais (como iões de metais de transição) ao corpo cerâmico que durante a cozedura se dissolvem no material, originando a sua coloração. Este método é comumente usado para

colorir vidros, pois conserva a sua transparência. Este ião cromóforos absorve de forma seletiva as radiações do espectro visível que vai dar a cor final.<sup>31</sup>

Outra forma de se obter cor num corpo cerâmico, consiste na dispersão de partículas, constituídas por uma fase cristalina estável, suspensas na matriz, por não se dissolverem neste material. Estes pigmentos usam os mesmos elementos cromóforos dos corantes simples, mas integrados numa estrutura cristalina. Este composto complexo apresenta na sua formação catiões de metais de transição ligados a aniões de oxigénio, na maioria dos casos.<sup>31, 36</sup>

- **Branqueadores**

A maior parte destes óxidos atuam também como opacificadores (geralmente usados em vidrados), devido ao diferente índice de refração, geralmente mais elevado do que o das restantes fases da pasta nas quais são incorporados, como da fase vítrea (1,62 de índice de refração) e do quartzo (1,54 n).<sup>9, 15, 38</sup>

Os pigmentos brancos são, na verdade, cristais de tamanho pequeno e alto índice de refração (como, por exemplo, a titânia e zircão, com índices de refração de 2,50 e 2,40 respetivamente), imersos na matriz vítrea. O zircão ( $ZrSiO_4$ ) é um mineral da família dos neossilicatos, portanto trata-se de um silicato de zircónio, com 67,22 % de  $ZrO_2$ , e 32,78 % de  $SiO_2$ , com estrutura cristalina tetragonal com uma dureza de 7,5 Mohs.<sup>11, 39</sup>

Os pós de dióxido de titânio,  $TiO_2$  (vulgo titânia) de cor branca, também têm poder branqueador e além disso é termicamente estável e resistente à degradação química. Também tem sido usado nas pastas de porcelana por baixar a temperatura de sinterização por promoção do aparecimento de fase líquida e, consequentemente, densificação a mais baixa temperatura. Ainda é referido por aumentar a resistência mecânica do produto final como consequência do aumento na densificação.<sup>7, 40</sup>

No início da década de 90, surgiram novas composições de grés porcelânico chamadas de “brancas” ou “super-brancas”. Estas emergiram com o aparecimento dos pigmentos solúveis, que atingiam graus de brancura mais elevados que as composições anteriores. Além da coordenada  $L^*$  (em que 0 é o preto e 100 o mais preto do branco) ter aumentado de 75 para 80. Estas composições são obtidas através

da substituição de pequenas quantidades da argila e do caulino por zircão, que além de aumentarem a brancura, também aumentam a opacidade, portanto as cores obtidas nos corpos cerâmicos coloridos são menos intensas, o que facilita a obtenção de tons pastel.<sup>8</sup>

Com este grés “super-branco” houve um aumento notável da quantidade de pós opacificadores como o zircão, alumina (presente no caulino), que aumentam a brancura e adicionam valor estético ao produto. Também foi necessário o aumento da quantidade de feldspato usado para colmatar a necessidade de desenvolver mais quantidade de fase líquida, pois estes opacificadores têm alguma refractariedade.<sup>1</sup> A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou corundum na sua forma cristalina, é um trióxido de alumínio com 52,9 % de Al e, 47,1 % de O na sua composição, tetragonal, e atinge uma dureza de 9 Mohs.<sup>39</sup>

A adição destes pós, zircão e alumina, para além de conferirem brancura, também são usados quando é pretendido o aumento da resistência mecânica (a alumina estabiliza a mulite, e o zircão tem elevada dureza só por si).<sup>16</sup> A mulite é uma fase cristalina obtida após sinterização é de cor branca e tem um índice de refração de 1,67, que contribui para a brancura da pasta.<sup>14, 37</sup> É composta é alumina e sílica e a sua formula química  $\text{Al}_{4+2x} \text{Si}_{2-2x} \text{O}_{10-x}$ , onde  $0,2 < x < 0,9$  (55 a 90 % em mol de alumina).<sup>41</sup>

Apesar de alguns destes índices de refração referidos não revelarem grandes diferenças no seu valor absoluto, a presença de cristais dispersos na matriz vítrea é o principal mecanismo pelo qual a opacificação ocorre.<sup>15</sup> Além disso, a mulite também tende a aumentar o desempenho mecânico, atuando como um reforço da matriz, o que é uma mais-valia.<sup>1</sup>

#### **2.3.4. Aditivos que conferem translucidez**

No campo da ótica, a transparência é a propriedade física que permite que a luz passe através de um material sem ser dispersa, ou seja, sem sofrer reflexão difusa, e seja totalmente transmitida. Mas noutros casos, os feixes de luz seguem as leis da refração, em que o desvio angular que o feixe de luz sofre ao passar para um meio com índice de refração diferente, como se pode ver na **Figura 3**, apresentada no

subcapítulo anterior, e assim a transmissão não é completa, dando origem a objetos translúcidos.<sup>42, 43</sup>

A propriedade oposta à transparência é a opacidade. Os materiais transparentes pelas suas características óticas transmitem a cor na sua plenitude.<sup>44</sup> Os translúcidos apenas deixam passar a luz (por exemplo a porcelana, **Figura 5**) ou difundem as cores (como o vidro fosco, **Figura 6**), dependendo do grau de translucidez.



**Figura 5 – Exemplo de porcelana translúcida<sup>45</sup>**



**Figura 6 – Exemplo de vidro translúcido<sup>46</sup>**

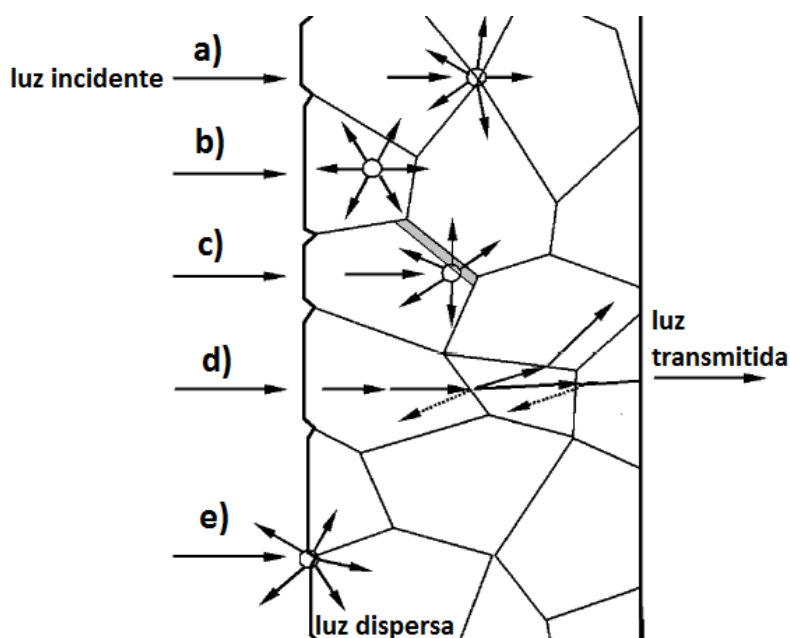
A luz interage com um material de várias maneiras. Os fótons do feixe de luz interagem com um objeto pela combinação da reflexão, absorção e transmissão do feixe incidente. Estas interações dependem do comprimento de onda da luz e da natureza do material e da sua textura de superfície.<sup>47</sup> Ausência de defeitos estruturais (poros, fissuras, etc.) e a estrutura molecular da maioria dos líquidos são os principais responsáveis pela transmissão ótica do material, ou seja, transparência. Contudo, a quantidade de transmissão de luz é determinada pela relação entre a luz transmitida e intensidade de luz incidente e é, naturalmente, dependente da espessura do objeto e ainda dos obstáculos que encontra pelo caminho.<sup>13, 42, 43</sup>

A luz incidente no corpo cerâmico, vai encontrando obstáculos pelo seu caminho, devido à natural microestrutura deste tipo de material, como fronteiras de



grão, porosidade fechada na fronteira de grãos, presença de fases diferentes, diferentes ângulos de refração e, irregularidades na superfície, como mostra a **Figura 7**.<sup>42</sup> Estes obstáculos vão fazer com que a luz incidente seja dispersa, e assim diminuir a quantidade de luz incidente que vai ser, efetivamente, transmitida.

A superfície de um poro atua como uma fronteira entre fases com diferentes características óticas, o que, por sua vez, reflete e refrata a luz. A existência de um grande número de poros fechados e abertos torna o corpo cerâmico opaco. A porosidade do material é o fator com mais expressão para a transparência/translucidez de um material cerâmico, ou seja, quanto mais poroso for o objecto menos transparente / translúcido será.<sup>44</sup>



**Figura 7** - Esquema das causas dispersão da luz incidente na microestrutura de um grés porcelânico, a) fronteiras de grão; b) porosidade fechada; c) fases secundárias; d) diferentes ângulos de refração e; e) irregularidades na superfície.

As diferentes propriedades entre grãos e contornos de grãos (por exemplo, devido a composições) vão tornar-se locais de dispersão de luz. Para que um corpo seja transparente/translúcido, a diferença no comportamento ótico entre os grãos e as fronteiras dos grãos deve ser minimizada (por exemplo, o índice de refração). A presença de uma segunda fase nos contornos de grão é, geralmente a razão mais comum para a opacidade. Portanto, para o fabrico de produtos cerâmicos transparentes, é necessário o uso de matérias-primas com elevado grau de pureza, e

garantir um índice de refração idêntico entre as diferentes fases para evitar as perdas de dispersão.<sup>27, 44</sup> Além disso deve ter-se cuidado ao selecionar os aditivos e a quantidade usada deve ser a mais baixa possível, de modo a permitir que estes se dissolvam quase na totalidade e formem soluções sólidas com a fase principal, evitando a presença de segundas fases.<sup>44</sup>

Dentro dos aditivos que têm sido usados para conferir translucidez / transparência às pastas cerâmicas encontram-se as fritas cerâmicas.

As fritas cerâmicas são materiais vítreos e constituídas, maioritariamente, por sílica e óxidos modificadores de vidro, de preços relativamente baixos e muito usados em vidrados cerâmicos de baixa temperatura de cozedura<sup>38</sup>. São, principalmente, usadas para vidrar grés porcelânico com o objectivo de impermeabilizar o corpo cerâmico e melhorar as características técnicas e estéticas e facilitar a decoração. São obtidas através da fusão, a temperaturas elevadas ( $\approx 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a partir de uma mistura de matérias-primas cristalinas. A massa fundida é arrefecida abruptamente (ao ar ou em água), originando a dita frita.<sup>12</sup>

É sabido que a adição de fritas (silicatos e alumino-silicatos de Na, Mg, K, Ca, Zn, Ba e Zr) no corpo cerâmico, tornam a cor dos corpos cerâmicos queimados mais clara, ou seja, aumenta o valor de  $L^*$ .<sup>9</sup>

Dentro da composição das pastas cerâmicas a translucidez da anortite tem sido considerada relevante. A anortite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , em que 0,56 % é  $\text{Na}_2\text{O}$ , 19,20 % corresponde a  $\text{CaO}$ , 35,84 % a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, 44,40 % é  $\text{SiO}_2$ , de estrutura triclinica, faz parte da família dos feldspatos plagioclásicos e coze branco. O seu diagrama de fases  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  indica que a fusão ocorre aos  $1553\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temperatura relativamente elevada no contexto da sinterização das pastas cerâmicas. O seu índice de refração de 1,58 está perto do vidro ( $\pm 1,51\text{ n}$ ), o que faz com que as cerâmicas anortíticas tenham excelentes propriedades de translucidez, que podem ser comparadas com a porcelana chinesa. Por este motivo, as cerâmicas anortíticas têm sido usadas em louças porcelana, usando pouca quantidade de argila.<sup>17, 27</sup> Neste contexto, Taskiran e Capoglu<sup>17, 48</sup> obtiveram grés porcelânico anortítico, que foi conseguido através de uma mistura de wollastonite, alumina, magnesite e argila sinterizadas a  $1225\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que reagiram e formaram a anortita. De acordo com o diagrama de fase Os corpos finais tinham uma elevada quantidade de anortite

(aproximadamente 52% em peso), corundum (12% em peso), cristobalite (8% em peso) e fase vítrea (28% em peso). Ainda tinham elevado grau de brancura ( $L^* \sim 94$ ) e elevada resistência mecânica (110 MPa)

A calcite,  $\text{CaCO}_3$ , de cor branca, atua como fundente, contudo durante a sua queima a libertação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) promove o aumento da porosidade, devido aos gases que ficam encapsulados, e a expansão dimensional dos corpos cerâmicos. Por esta razão, deve existir em pequena quantidade na formulação da pasta.

### **2.3.5. Métodos alternativos de sinterização para obtenção de cerâmicas transparentes ou translúcidas**

Existem produtos cerâmicos transparentes com diferentes aplicações da do pavimento/revestimento que são as que interessam neste trabalho, contudo são merecedores de referência. São usadas em aplicações em que as propriedades ópticas são importantes como na iluminação, lasers, armamento, entre outras. Estes produtos implicam diferentes composições e graus de pureza das matérias-primas e ainda implicam processos de fabrico diferentes dos tradicionais. As matérias-primas são maioritariamente óxidos como a alumina, zircão, magnésia, e outros óxidos complexos (YAG, ALON, mulite). A necessidade de produtos transparentes que aguentem elevadas temperaturas de funcionamento motivou a sua investigação, uma vez que os materiais transparentes convencionais, como o vidro e os polímeros, têm temperaturas de amolecimento relativamente baixas ( $< 600^\circ\text{C}$ ).<sup>44</sup>

Esta tecnologia começou a desenvolver-se na década de 60. Era necessário produzir bolbos para lâmpadas de alta potência e os materiais disponíveis até à época não resistiam às temperaturas elevadas que estas lâmpadas atingiam. Desta forma, surgiu uma alumina translúcida, usada nas lâmpadas de todo o mundo, ainda hoje em dia.<sup>44</sup>

Para obter a alta densidade são empregues diferentes tecnologias de sinterização como a prensagem a quente (*hot pressure*, HP), prensagem isostática a quente (*hot iso-pressure*, HIP), sinterização em vácuo, sinterização por descarga de plasma (*spark plasma sintering*, SPS), e ainda a sinterização por micro-ondas. Estas

técnicas permitem o desenvolvimento destas cerâmicas, pois elimina todos os locais que possam provocar a dispersão de luz, como os poros, as fronteiras de grão, a presença impurezas nos limites dos grãos. Estas técnicas ainda garantem que o tamanho de grão é grande e uniforme. A densidade final do produto é muito elevada, 99,9%. Para ajudar a transparência / translucidez a superfície da peça é polida para eliminar irregularidades.<sup>44</sup>

# **CAPÍTULO 3**

Procedimiento experimental



### **3. Procedimento experimental:**

A Revigrés produz quatro pastas diferentes de porcelanato às quais atribuíram os seguintes designações: “*Neutra*”, “*Light*”, “*ExtraBranca* ” e “*Transparente*”. A “*Neutra*” é uma pasta típica de grés porcelanato, a “*Light*” é igual à anterior mas de baixa espessura. A pasta “*ExtraBranca* ” é de cor branca e a “*Transparente*” tem por fim ser corada. São do interesse deste trabalho apenas as duas últimas formulações, ExtraBranca e Transparente, pastas estas que não são vidradas, logo, a cor do corpo cerâmico é um factor de maior relevância.

A pasta ExtraBranca é usada para revestimento com um acabamento natural ou polido, de cor branca ou de tons pastel muito claros. A pasta Transparente é usada para revestimento com cores mais fortes, intensas e sólidas que também podem ter um acabamento natural ou polido.

A primeira etapa do trabalho desenvolvido nesta tese foi caracterizar as matérias-primas utilizadas pela Revigrés, nas composições das pastas ExtraBranca e Transparente, do ponto de vista químico, térmico, morfológico, colorimétrico e mecânico.

De seguida procedeu-se à preparação das pastas. Numa primeira fase, produziram-se pastas de composição igual à das pastas ExtraBranca e Transparente para servirem de base de comparação e posteriormente produziram-se as pastas alteradas.

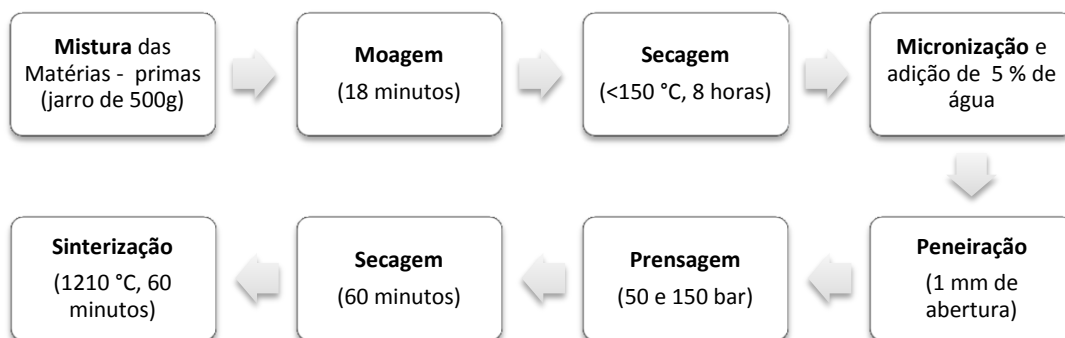
Todas as pastas foram preparadas no laboratório da empresa, seguindo os procedimentos usados no laboratório, para excluir eventuais diferenças derivadas da utilização de equipamentos diferentes. Todas as matérias-primas foram usadas com a granulometria com que chegam dos fornecedores.

Para cada composição, as matérias-primas doseadas foram moídas em jarros com bolas por via húmida durante 18 min. Para cada 500 g de matérias-primas foram adicionados 48% em peso de água, 3 ml de desfloculante e 550 g de bolas de alubite. De seguida, mediu-se a densidade da barbotina com um picnómetro e o resíduo ao peneiro de 45 µm. Procedeu-se à secagem total da mistura em estufa a 150 °C. O material foi desagregado com um martelo e “micronizado” numa picadora eléctrica à

qual se acrescentou de 5% de água e passado por um peneiro de 1 mm para preparar os pós para a prensagem.

Para cada nova composição são preparados 6 provetes circulares (50 mm de diâmetro e 5 mm de altura) e 3 rectangulares (110×55 mm), para que seja feita uma média dos ensaios abaixo mencionados. Os provetes foram prensados em prensa hidráulica unidirecional a 50 e 150 bar, para os provetes circulares e rectangulares, respectivamente.

Após a prensagem os provetes são secos numa estufa durante 60 min a uma temperatura de 150 °C. Em seguida são pesados e medidos e colocados na mufla do laboratório e cozem a 1210 °C. A curva de cozedura utilizada foi a mesma que a usada para os produtos padrão, sendo constituída por um aquecimento durante 30 min até à temperatura máxima, seguida por um patamar de 6 min na temperatura máxima e cerca de 25 min até chegar aos 100 °C, perfazendo um ciclo total de cerca de 60 min de frio a frio. A imagem abaixo ilustra esse processo.



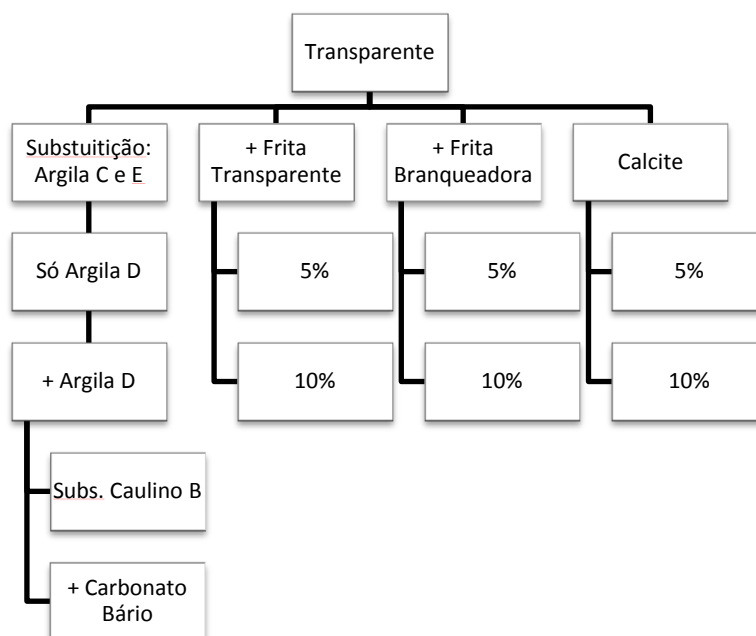
**Figura 8 – Representação esquemática do procedimento para a preparação de provetes.**

A metodologia adoptada para atingir os objectivos do projeto pode ser dividida em duas partes:

1. Alterações na composição “Transparente” com o intuito de a branquear e manter / aumentar a translucidez (**Figura 9**);
2. Alterações na composição “ExtraBranca” com o intuito de a tornar mais translúcida e manter / aumentar a brancura (**Figura 10**).



Na **Figura 9**, encontra-se o esquema da estratégia experimental adoptada para as pastas Transparentes. A composição original seguiu quatro caminhos diferente. No primeiro caminho composição foi feita substituição das argilas em diferentes percentagens, por argilas de cor de queima mais clara. Noutras duas, foram adicionadas quantidades percentuais diferentes de frita transparente e branqueadora, respetivamente, e ainda uma última composição com diferentes percentagens de calcite, com o intuito de obter brancura e translucidez pela formação de novas fases. Seria preferível adicionar wollastonite ou dolomite devido aos problemas de sinterização, mas à época era a matéria-prima disponível no laboratório era a calcite.



**Figura 9 – Representação esquemática da estratégia experimental usada para alteração das pastas “Transparentes”.**

Na **Figura 10**, podemos ver o esquema da estratégia experimental adoptada para as pastas ExtraBrancas. A composição original também seguiu quatro caminhos diferente. Nos dois primeiros caminhos foram adicionadas quantidades percentuais diferentes de frita transparente e branqueadora, respetivamente. A adição das fritas foi feita com o intuito de aumentar a quantidade de fase vítrea e a densificação do corpo cerâmico, e assim aumentar o rendimento cromático do pigmento e a translucidez.

No terceiro caminho, foi adicionada à composição original diferentes percentagens de calcite. No último caminho, foram adicionadas diferentes quantidades de carbonato de bário.

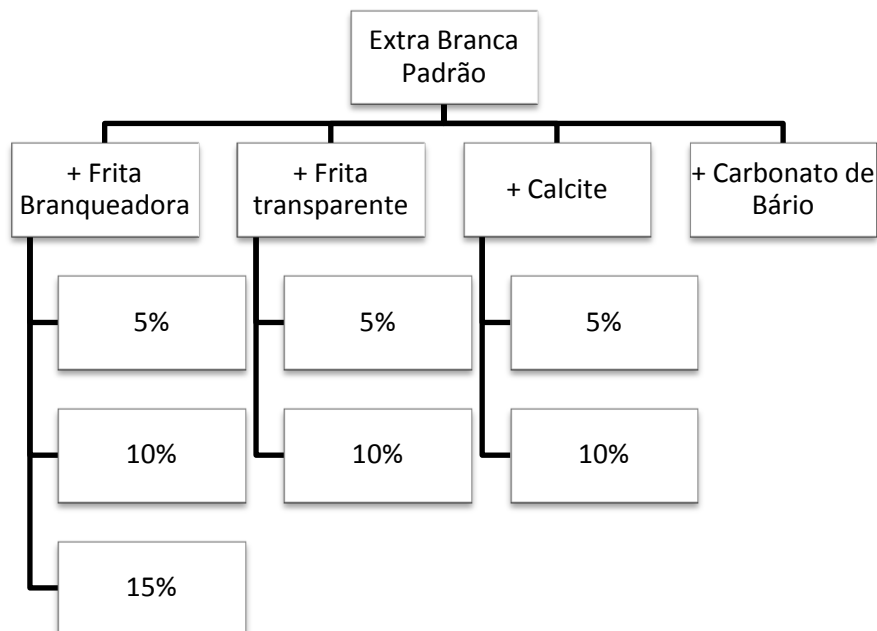


Figura 10 – Representação esquemática do procedimento experimental para as pastas “Extra Brancas”.

As composições alteradas foram realizadas com adição em percentagem de peso das novas matérias-primas e retirando, proporcionalmente a percentagem correspondente de cada matéria-prima original. Em alguns casos foi feita a substituição da matéria-prima original por outra.

Para as composições com resultados promissores, foi preparada uma outra pasta com a mesma composição e foi adicionado o pigmento vermelho (2% em peso) para avaliar o rendimento da cor, a translucidez e a brancura das mesmas.

Posteriormente, procedeu-se à preparação e caracterização das novas pastas analisando-as do ponto de vista físico e químico, em verde e cozido.

Na **Tabela 2**, estão indicadas as percentagens de cada matéria-prima para a composição da pasta original (Transparente Padrão), e das novas composições feitas a partir desta. À pasta denominada de TD1 foi feita a substituição da argila C (18%) pela argila D, de queima mais clara que esta, mas mantendo a argila E. Na pasta TD2 ambas as argilas, D e E, foram substituídas pela argila D (24%). Na composição TD2 CB,

manteve-se apenas a argila D (42%) e foi substituído o caulino A (4%) pelo caulino B (CB). Na pasta TD2 BaCo, manteve-se o caulino A, mas foi adicionado carbonato de bário (BaCO) em substituição de parte do feldspato D (6%).

**Tabela 2- Pasta transparente com adição de diferentes proporções de argila (TD1 e TD2) caulino (TD2 CB) e carbonato de bário (TD2 BaCO)**

<b>%</b>	<b><i>Transparente Padrão</i></b>	<b><i>TD1</i></b>	<b><i>TD2</i></b>	<b><i>TD2 CB</i></b>	<b><i>TD2 BaCO</i></b>
<b>Argila C</b>	18	-	-	-	-
<b>Argila E</b>	6	6	-	-	-
<b>Caulino A</b>	4	4	4	-	4
<b>Areia</b>	10	10	10	10	10
<b>Feldspato A</b>	12	12	12	12	12
<b>Feldspato D</b>	50	50	50	50	44
<b>Argila D</b>	-	18	24	24	24
<b>Caulino B</b>	-	-	-	4	-
<b>Carbonato Bário</b>	-	-	-	-	6
<b>Frita Transparente</b>	-	-	-	-	-
<b>Frita Branqueadora</b>	-	-	-	-	-
<b>Calcite</b>	-	-	-	-	-

Na **Tabela 3**, está a continuação da tabela anterior. Nas composições T5FT e T10FT, foi adicionado 5 e 10 % de frita transparente (FT), respectivamente, em percentagem de peso. O mesmo acontece para as composições T5FB e T10FB às quais foram adicionadas percentagens em peso de 5 e 10 % de frita branqueadora (FB), respetivamente.

**Tabela 3- Pasta transparente com adição de diferentes proporções de frita transparente (T5F e T10FT) frita Branqueadora (T10FB) e calcite (T5Ca e T10Ca)**

<b>%</b>	<b><i>T5FT</i></b>	<b><i>T10FT</i></b>	<b><i>T5FB</i></b>	<b><i>T10FB</i></b>	<b><i>T5Ca</i></b>	<b><i>T10Ca</i></b>
<b>Argila C</b>	17,1	16,2	17,1	16,2	17,1	16,2
<b>Argila E</b>	5,7	5,4	5,7	5,4	5,7	5,4
<b>Caulino A</b>	3,8	3,6	3,8	3,6	3,8	3,6
<b>Areia</b>	9,5	9	9,5	9	9,5	9
<b>Feldspato A</b>	11,4	10,8	11,4	10,8	11,4	10,8
<b>Feldspato D</b>	47,5	45	47,5	45	47,5	45
<b>Argila D</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Caulino B</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Carbonato Bário</b>	-	-	-	-	-	-

<b>Frita Transparente</b>	5	10	-	-	-	-
<b>Frita Branqueadora</b>	-	-	5	10	-	-
<b>Calcite</b>	-	-	-	-	5	10

Na **Tabela 4**, estão indicadas as percentagens de cada matéria-prima para a composição da pasta original (ExtraBranca Padrão), e das novas composições feitas a partir desta. Às pastas denominadas de E5FB, E10FB e E15FB foram adicionadas percentagens em peso de 5, 10 e 15 % de frita branqueadora (FB), respetivamente. O mesmo acontece para as composições T5TF e T10TF às quais foram adicionadas percentagens em peso de 5 e 10 % de frita transparente (FT), respetivamente. Na composição EBaCO, foi retirada metade da percentagem em peso de branqueador B por carbonato de bário (BaCO) o que corresponde a 12,5 %. Nas composições E5Ca e E10Ca, foi adicionado 5 e 10 % em peso de calcite, respetivamente.

**Tabela 4 - Pasta ExtraBranca com adição de diferentes proporções de frita branqueadora (E5FB, E10FB e E15FB), frita transparente (E5TF e E10TF), carbonato de bário (EBaCO) e calcite (E5Ca e E10Ca)**

<b>%</b>	<b>ExtraBranco Padrão</b>	<b>E5FB</b>	<b>E10FB</b>	<b>E15FB</b>	<b>E5TF</b>	<b>E10TF</b>	<b>EBaCO</b>	<b>E5Ca</b>	<b>E10Ca</b>
<b>Argila D</b>	15	14,25	13,5	12,75	14,25	13,5	15	14,25	13,5
<b>Caulino B</b>	10	9,5	9	8,5	9,5	9	10	9,5	9
<b>Feldspato D</b>	42	39,9	37,8	35,7	39,9	37,8	42	39,9	37,8
<b>Fundente A</b>	7	6,65	6,3	5,95	6,65	6,3	7	6,65	6,3
<b>Fundente B</b>	1	0,95	0,9	0,85	0,95	0,9	1	0,95	0,9
<b>Branqueador B</b>	25	23,75	22,5	21,25	23,75	22,5	12,5	23,75	22,5
<b>Frita Branqueadora</b>		5	10	15	-	-	-	-	-
<b>Frita Transparente</b>	-	-	-	-	5	10	-	-	-
<b>Calcite</b>	-	-	-	-	-	-	12,5	-	-
<b>Carbonato Bário</b>	-	-	-	-	-	-		5	10

### 3.1. Caracterização das matérias-primas

As análises às matérias-primas foram efectuadas no DEMaC e incluíram análise mineralógica, análise térmica e gravimétrica e análise morfológica). Caracterizações como: composição química, retração linear, absorção de água, módulo de ruptura, cor

e resíduo ao peneiro foram obtidas através das fichas técnicas de cada matéria-prima disponibilizadas pelo fornecedor das mesmas.

As matérias-primas foram secas a 150°C em estufa, durante 24 h.

### **3.1.1. Análise mineralógica por difração de raios X**

Os compostos, fases e minerais presentes numa substância foram identificados por difração de raios X (DRX). Cada mineral tem uma estrutura cristalina própria que permite a sua fácil identificação por DRX mesmo quando este faz parte de uma mistura, mais ou menos complexa, com outros minerais. Embora seja uma técnica de análise qualitativa e não destrutiva, com a utilização de padrões poderá dar informação quantitativa. Cada mineral tem uma estrutura cristalina própria.<sup>13</sup>

As matérias-primas foram moídas e de seguida, as amostras em pó foram ligeiramente compactadas numa lâmina de vidro e analisadas num difractómetro Rigaku Geigerflex D/Max – C series, utilizando a radiação  $K\alpha Cu$  (comprimento de onda,  $\lambda = 1,541 \times 10^{-10}$  m) e monocromatizada com filtro de níquel, e foram ensaiadas com um ângulo de varrimento num intervalo de 4 a 80° (2 $\theta$ ). A identificação dos difratogramas foi feito de acordo com a base de dados “*Joint Committee for Diffraction Standards*”.

### **3.1.2. Análise granulométrica**

A análise granulométrica indica e quantifica os diferentes tamanhos de partículas presentes numa amostra de material. Foram realizadas curvas de distribuição granulométrica das partículas das amostras por dispersão laser no aparelho Beckman Coulter LS 230. Permite uma leitura de tamanho de partículas no intervalo de  $1 \times 10^{-8}$  a  $2 \times 10^{-3}$  m, obter a distribuição volumétrica cumulativa e de frequência e os tamanhos médios das partículas. O material foi misturado numa suspensão aquosa muito diluída que permaneceu em agitação permanente e em banho de ultrassons durante 10 min e de seguida realizou-se a leitura.

### **3.1.3. Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e TG)**

A análise térmica diferencial (ATD) assinala a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, à medida que os dois materiais são submetidos a um tratamento térmico. Enquanto a temperatura dos materiais aumenta ou diminui,

ocorrem reações químicas e físicas que provocam a libertação ou absorção de energia (reações exotérmicas ou endotérmicas, respectivamente) devido a transições de fase, decomposições no estado sólido, formação de novos compostos, entre outros. A análise termogravimétrica (ATG) dá indicações da percentagem de alteração de massa das amostras durante o seu aquecimento e complementa a análise anterior. Esta diferença de peso indica o acontecimento de fenómenos como a decomposição e a oxidação. É necessário comparar as curvas de ATD e ATG para o mesmo material, pois é essa comparação que permite identificar, esclarecer e ou classificar as reações ou fenómenos que ocorrem durante o processo de aquecimento / arrefecimento.<sup>13</sup>

As análises de ATD e TG foram efectuadas num equipamento SETARAM Labsys<sup>TM</sup>, da temperatura ambiente até cerca de 1210 °C e a uma velocidade de 10 °C/min.

#### **3.1.4. Análise térmica dilatométrica**

Trata-se de uma técnica na qual as dimensões lineares ou volúmicas de uma amostra de material são medidas em função do aumento progressivo da temperatura controlado. É uma técnica muito apropriada para materiais cerâmicos. Estas variações de dimensões estão relacionadas com o coeficiente de dilatação ou outros fenómenos físicos ou químicos, como a eliminação de alguns constituintes que podem dar origem a produtos gasosos, reações e transformações cristaloquímicas e a formação de uma fase vítrea ou líquida. Além de permitir determinar qual deve ser o tamanho inicial do corpo cerâmico, por forma a ajustá-las às dimensões desejáveis do produto final, permite também determinar a possibilidade de ocorrência de fissuras, deformações ou tensões residuais, e o estudo cinético de certas transformações.<sup>13</sup>

Com esta técnica é ainda possível determinar o coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) de um material (CET) (Equação 1) a partir da Equação 2.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Equação 1}$$

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad \text{Equação 2}$$

onde  $\varepsilon$  é o alongamento,  $\Delta L$  é a diferença entre o comprimento inicial do provete  $L_0$  e o comprimento do provete a uma determinada temperatura e  $\Delta T$  a variação da temperatura.

As dilatométricas foram realizadas no dilatómetro Bahr DIL 801L, com taxa de aquecimento de 10 °C/min., da temperatura ambiente até cerca dos 1210 °C, com amostras previamente secas em estufa a 100 °C. Apesar do ciclo de cozedura na empresa ser mais rápido, esta é a taxa de aquecimento máxima para este equipamento.

Devido à quantidade elevada de amostras de novas composições, foram feitas análises térmicas, ATD/TD e DIL, a apenas a algumas das composições.

## **3.2. Caracterização das pastas e provetes**

Foram realizadas as análises abaixo mencionadas, assim como o ATD/TG, Dilatometria e DRX.

### **3.2.1. Perda ao Rubro e Retração Linear**

Durante o processo de cozedura, ocorre a combustão da matéria orgânica e a decomposição de certos minerais. Este conjunto de transformações dá origem à diminuição da massa inicial do corpo cerâmico.

Com o valor da massa (g) dos provetes secos ( $m_s$ ) e a massa dos mesmos após a cozedura ( $m_c$ ), determinou-se a percentagem de material perdido durante a cozedura (Perda ao Rubro – *P.R.*), de acordo com a **Equação 3**.

$$P.R. (\%) = \frac{m_s - m_c}{m_s} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Durante a cozedura ocorre a densificação do corpo cerâmico o que leva a uma diminuição do volume do mesmo. A retração linear, *R.L.* do corpo cozido, é calculada a partir da **Equação 4**.<sup>49</sup>

$$R.L. (\%) = \frac{l_i - l_f}{l_i} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

em que  $l_i$  é o comprimento inicial (mm) do provete em cru (e previamente secos em estufa a 150 °C), e  $l_f$  é a dimensão final (mm) do provete após cozedura.

### 3.2.2. Absorção de água, densidade e porosidade aparentes

A determinação da absorção da água foi efectuada de acordo com a norma NP EN ISO 10545-3 (2001), utilizando a impregnação em água durante a ebulição.

A absorção de água é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a vitrificação do corpo cerâmico. Os provetes cozidos foram colocados em água a ferver durante 2 h. De seguida foram colocados em água fria, durante 4 h e, depois, com um pano seco retirou-se a água em excesso à superfície e foram pesados de imediato.

A percentagem de absorção de água (A.A.) é dada pela **Equação 5**.<sup>49</sup>

$$A.A. (\%) = \frac{m_a - m_c}{m_c} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

em que  $m_c$  é a massa (g) do provete após imersão em água e  $m_a$  é a massa (g) do provete cozido.

Utilizou-se o método de Arquimedes para determinar a densidade aparente e a porosidade aparente, dada pela **Equação 6**:

$$\rho = \frac{m_c}{m_a - m_i} \rho_l = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 6}$$

onde  $\rho$  é a densidade ( $\text{g/cm}^3$ ),  $m_c$  a massa da amostra seca,  $m_a$  a massa da amostra impregnada pelo líquido (húmida),  $m_i$  a massa da amostra imersa,  $\rho_l$  a densidade do líquido (neste caso a água ( $1 \text{ g/cm}^3$ )),  $m$  a massa total da amostra (incluindo poros fechados e abertos) e  $V$  o volume.

A porosidade aparente, P.A. (percentagem volúmica de porosidade aberta), foi determinada através da Equação 7:

$$P.A. = \frac{m_a - m_c}{m_a - m_i} \times 100 = \frac{V_p}{V} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que  $m_c$  é a massa da amostra seca,  $m_a$  a massa da amostra impregnada de água,  $m_i$  a massa da amostra imersa em água,  $V_p$  o volume de porosidade aberta e  $V$  o volume exterior.



### 3.2.3. Resistência mecânica

Durante a cozedura ocorrem reações químicas que originam formação de novas fases cristalinas e fusões parciais e dá-se o processo de densificação que confere uma elevada resistência mecânica (R.M.) ao material cozido. A resistência mecânica foi avaliada por ensaios de flexão, pois é o método que também simula os esforços a que o produto é submetido ao longo da sua utilização.

Nem ensaio de flexão o corpo cerâmico é submetido a uma carga mecânica até que este sofra ruptura. Neste trabalho o ensaio foi realizado com provetes retangulares e aplicação do esforço mecânico em três pontos; a tensão máxima suportada pelo corpo cerâmico antes de ocorrer fratura é denominada de módulo de ruptura,  $M.R.$  ( $N/mm^2$  ou MPa), e calculada de acordo com a **Equação 8**. A carga de ruptura,  $C.R.$  (N), é determinada pela **Equação 9**.<sup>50</sup>

$$M.R. = \frac{3F \times L}{2b \times e^2} \quad \text{Equação 8}$$

$$C.R. = \frac{F \times L}{b} \quad \text{Equação 9}$$

em que  $F$  a força de ruptura (N),  $L$  a distância entre as barras de apoio (mm),  $b$  a largura do corpo de prova e  $e$  a espessura do corpo de prova (mm).

Neste estudo os ensaios de resistência à flexão foram realizados em provetes crus e sinterizados, numa máquina universal de ensaios mecânicos, Universal Shimadzu Autograph AG-25TA, com uma velocidade de 0,5 mm/min e uma distância entre as barras de apoio de 60 mm.

### 3.2.4. Colorimetria

Como foi dito anteriormente, a colorimetria é a ciência que permite quantificar e descrever a percepção da cor, definindo-a a partir de valores específico, sendo o sistema de quantificação mais usado o CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*).

31, 33, 51

Para as medidas colorimétricas usou-se a escala do sistema CIELAB (*CIE Commission Internationale de l'Eclairage L\*a\*b\**). Os colorímetros são instrumentos

que quantificam as fracções de vermelho, amarelo, verde e azul reflectidas pelo objecto iluminado com uma luz semelhante à luz solar. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda, os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  são calculados para identificar a cor do objecto.<sup>34, 52</sup>

Para as medidas colorimétricas usou-se a escala do sistema CIELAB, em que:

- O parâmetro  $L^*$  corresponde à luminosidade, numa escala de 0 a 100, que representa o branco e preto, respectivamente;
- O parâmetro  $a^*$  traduz o verde ( $a^* < 0$ ) ou vermelho ( $a^* > 0$ ), numa escala de -100 a 100;
- E o parâmetro  $b^*$  corresponde ao azul ( $b^* < 0$ ) ou amarelo ( $b^* > 0$ ), numa escala de -100 a 100.

O colorímetro usado é da marca Minolta CM-508d e são usados quatro provetes circulares (**Figura 11**).

Assim sendo, para avaliar o grau de brancura das amostras é importante avaliar o parâmetro da coordenada  $L^*$ , mas não descorando as restantes coordenadas.



**Figura 11 – Colorímetro Minolta CM-508d da Revigrés**

### **3.2.5. Translucidez**

Inicialmente, a medição do grau de translucidez dos corpos cerâmicos seria feita em câmara escura, usando para tal uma fonte luminosa, um LED (*Light Emitting Diode*) de luz branca, colocado de um lado da amostra iluminando-a, e a intensidade de luz que passe através da amostra seria medida através de um amperímetro, ligado a um foto díodo colocado do outro lado da amostra.

Para medir a translucidez foram feitos provetes circulares com 25 mm de diâmetro e com 2 mm de espessura, prensados com uma força de 50 bar na prensa automática da instalação piloto do DeMac. Para cada composição foram feitos 6 provetes, que foram sinterizados nas mesmas condições que os anteriores, circulares e rectangulares.

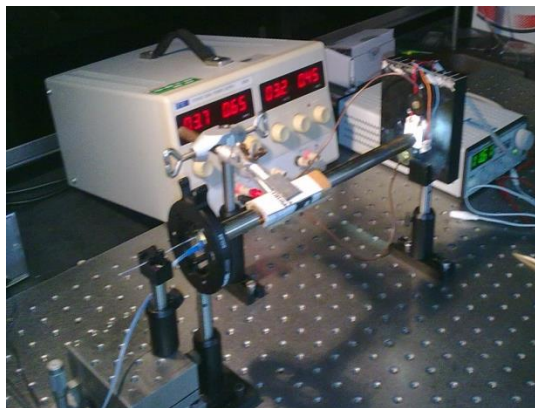
A translucidez seria medida indiretamente através da seguinte relação que mede a transmissão de luz dada pela **Equação 10**:

$$T_d = \frac{I}{I_o} \quad \text{Equação 10}$$

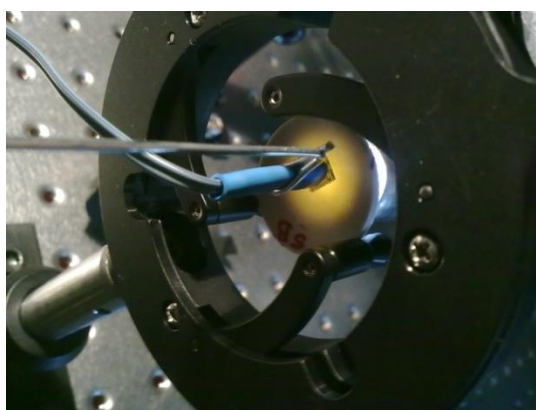
em que  $T_d$  representa a transmissão de luz, dependente da espessura ( $d$ , em milímetros),  $I$  indica a intensidade de luz transmitida pela amostra, e  $I_o$  a intensidade da luz incidente na amostra.<sup>13</sup> A intensidade de luz transmitida é medida em volt, e quanto mais elevado for o valor obtido em relação à pasta padrão, maior será a sua translucidez.

Para medir a translucidez foram feitos provetes circulares com 25 mm de diâmetro e com 2 mm de espessura, prensados com uma força de 50 bar na prensa automática da instalação piloto do DeMac. Para cada composição foram feitos 6 provetes, que foram sinterizados nas mesmas condições que todas as outras amostras.

O sistema inicialmente utilizado neste trabalho para medição da translucidez foi desenvolvido em conjunto com o Professor Doutor Paulo Lopes do Departamento de Física da Universidade de Aveiro (**Figura 12** e **Figura 13**). Todavia, revelou-se ser um sistema bastante instável, sensível a movimentos e à posição do foto díodo originado incoerências nos valores obtidos na mesma amostra. Ao fim de inúmeras tentativas o sistema foi abandonado.



**Figura 12 – Vista geral do sistema medidor de translucidez desenvolvido para este trabalho: fonte luminosa (LED), amostra e foto diodo ligado a um voltímetro.**



**Figura 13 – Pormenor do sistema medidor de translucidez desenvolvido no decurso deste trabalho: luz incidente na amostra e foto diodo.**

Finalmente optou-se por medir a translucidez do corpo cerâmico apenas através do rendimento cromático do pigmento no corpo cerâmico, isto é, a intensidade da cor vermelha e como esta é influenciada pela composição das diferentes massas. Assim sendo, em todas as amostras foi adicionada sempre a mesma quantidade do pigmento (2%), e foram usados os dados recolhidos pelo colorímetro, nomeadamente a coordenada  $a^*$ . Através da quantidade de pigmento vermelho medido pelo colorímetro, pode-se verificar se a pasta é mais ou menos translúcida, em relação à uma pasta padrão.

### **3.2.6. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)**

A microscopia electrónica é uma técnica que baseia-se na utilização de um feixe de eletrões que forma uma imagem da amostra à escala microscópica. O microscópio

electrónico de varrimento (SEM – Scanning Electron Microscope) forma uma imagem de aspeto tridimensional e de alta resolução da superfície de uma amostra permitindo uma análise do relevo de sua superfície. Neste a imagem é formada por um processo de varrimento da superfície da amostra, ponto-a-ponto, pelo feixe.

As amostras em estudo foram observadas no microscópio eletrónico de varrimento S4100 Hitachi e analisadas quimicamente através do sistema acoplado de EDS (“Energy-dispersive X-ray spectroscopy”). Os mapas de EDS foram realizados no SEM, SU-70 Hitachi.

A preparação das amostras para análise por SEM passou por um polimento com lixas de carboneto de silício com as seguintes granulometrias: 400, 800, 1000, 1200 e pasta de diamante de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Outras amostras foram atacadas quimicamente durante de 2 min em HF (5% em volume).



# **CAPÍTULO 4**

Resultados e discussão





## 4. Resultados e discussão

De forma a cumprir os objectivos referidos para este trabalho, ou seja, desenvolver composições de pastas mais brancas e mais transparentes, por recurso às matérias-primas existentes na Revigrés, procedeu-se inicialmente a uma caracterização das matérias-primas e das pastas atualmente em produção. A *Ariostea* é uma empresa italiana de grés porcelânico que produz na sua coleção *Ultra Iridium* um grés porcelânico branco e translúcido, com características que serviram de referência a este trabalho.<sup>53</sup> Como tal caracterizaram-se as amostras deste grés porcelânico da *Ariostea* e compararam-se estes resultados com as duas pastas da Revigrés. Com base neste conjunto de resultados (matérias primas e pastas da Revigrés e pastas da *Ariostea*) formularam-se novas composições para obter pastas que cozem brancas e sejam mais transparentes.

Assim este capítulo inclui os seguintes subcapítulos:

- Caracterização das matérias-primas;
- Caracterização da pasta “Transparentes” e novos desenvolvimentos;
- Caracterização da pasta “ExtraBranca s” e novos desenvolvimentos;
- E ainda, caracterização das amostras da *Ariostea*

### 4.1. Matérias-Primas usadas nas pastas Transparentes e ExtraBranca s

A distribuição granulométrica das matérias-primas plásticas e não plásticas está representada nas **Figura 14** à **Figura 16**. Na

**Tabela 5** estão sumariados os seus tamanhos médios.

As matérias-primas plásticas, como era de se esperar, apresentam granulometrias inferiores (valores médios de 3 a 19  $\mu\text{m}$ ) às das matérias-primas não plásticas (valores médios de 490 a 1153  $\mu\text{m}$ ). Todas as matérias-primas plásticas apresentam partículas com diâmetros  $\leq 30 \mu\text{m}$ , com exceção da argila, que possui uma

granulometria um pouco maior. No que diz respeito às matérias-primas não plásticas, os feldspatos apresentam granulometrias mais grosseiras do que a areia (100% das partículas com diâmetro  $\leq 1350 \mu\text{m}$  e tamanho médio de  $490 \mu\text{m}$ ).

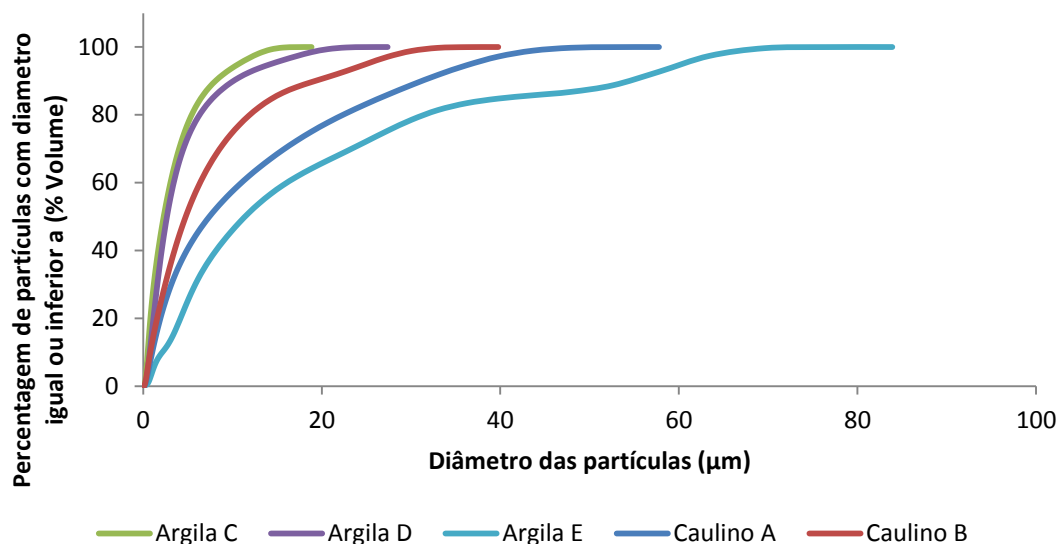


Figura 14 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas das matérias-primas plásticas

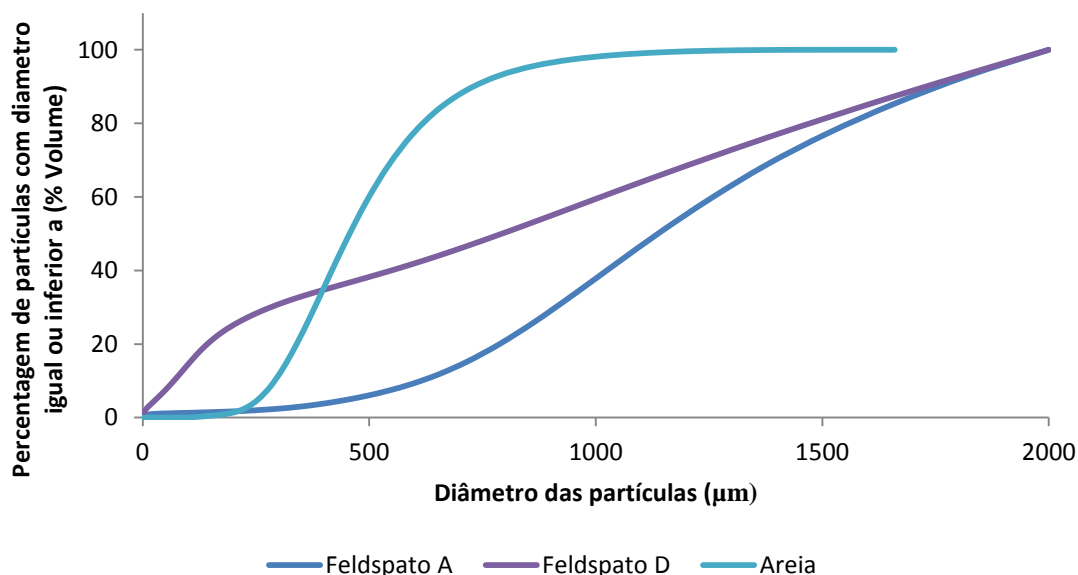


Figura 15 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas das matérias-primas não plásticas

No que respeita aos aditivos (**Figura 16**). O fundente A é uma mistura chamada de “Vitroflux”, o fundente B é óxido de zinco e o Branqueador B é silicato de zircónio. Todos eles têm tamanhos de partículas com diâmetros  $\leq 1,4 \mu\text{m}$ , com exceção da

fundente B que possui a granulometria mais grosseira, com 100% das partículas com diâmetro  $\leq 250 \mu\text{m}$  e tamanho médio de  $54 \mu\text{m}$ .

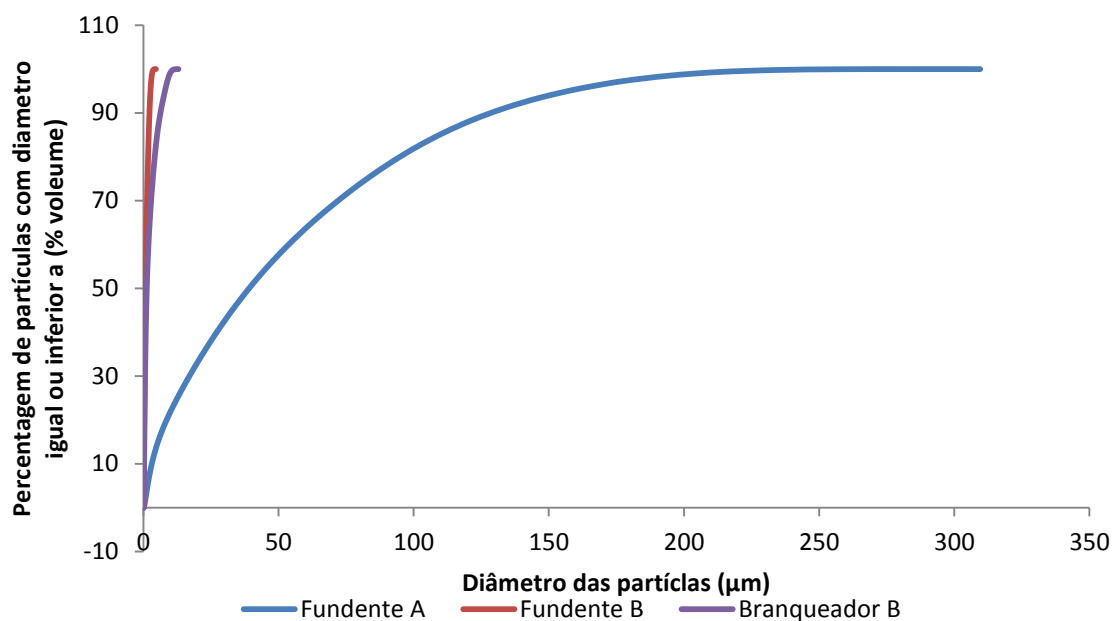


Figura 16 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas dos aditivos

Tabela 5 - Granulometria média das matérias-primas	
<i><b>Matéria-prima</b></i>	<i><b>Granulometria média (<math>\mu\text{m}</math>)</b></i>
Argila C	3
Argila D	4
Argila E	19
Caulino A	12
Caulino B	7
Feldspato A	1153
Feldspato D	825
Areia	490
Fundente A	54
Fundente B	1
Branqueador B	1,4

Na **Tabela 6** estão os resultados *Lab* das matérias-primas, indicados nas fichas técnicas dos fornecedores das mesmas. Nas **Tabela 7** à **Tabela 12**, estão indicadas as fases cristalinas encontradas nas matérias-primas.

**Tabela 6 – Coordenadas L\*a\*b\* das matérias-primas**

	L*	a*	b*	Temperatura °C
Argila C	54/48	-	-	1180/1240
Argila D	91,50	-0,20	7,60	1230
Argila E	84,38	0,41	11,18	1205
Caulino A	94,0	0,0	7,0	1185
Caulino B	-	-	-	-
Feldspato A	Creme			1150/1280
Feldspato D	-	-	-	-
Areia	-	-	-	-
Fundente A	Branco			-
Fundente B	Branco			-
Branqueador B	Branco			-

Como é possível verificar na **Tabela 7**, as fases cristalinas presentes nas matérias-primas argilosas são o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), a caulinita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ) e a moscovite ( $\text{KAl}_2(\text{SiAl}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ), pertencente ao grupo das micas, e a montmorillonita ( $\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , ou  $((\text{Ca},\text{Na})_{0,9}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ ) pertencente ao grupo das esmectites.

**Tabela 7 – Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX das matérias-primas plásticas: argilas C, D e E, e caulinos A e B.**

<b>Argila C</b>	Quartzo, caulinita e moscovite
<b>Argila D</b>	Caulinita, quartzo, montmorillonita cálcica e moscovite
<b>Argila E</b>	Quartzo, caulinita, moscovite e montmorillonita
<b>Caulino A</b>	Caulinita, quartzo e moscovite
<b>Caulino B</b>	Caulinita, quartzo e moscovite

Na **Tabela 8**, encontra-se a análise FRX das matérias-primas plásticas. Estas argilas e caulinos são fonte de quartzo e alumina. A argila C é a que tem maior quantidade de  $\text{SiO}_2$  – 60 % em peso - mas todas têm valores acima dos 53%. Já a argila E, é a que tem maior quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 29,15 % em peso – para além de apresentar maior perda ao rubro (11,44 % em peso). As restantes argilas têm valores de alumina acima dos 26% em peso. A argila D é a que coze mais branco e à temperatura mais alta, atingindo valores de 91,5 para a coordenada L\* a 1230 °C, pois tem baixo teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,9 % em peso). Os caulinos são bastante idênticos, com

elevados teores de sílica e alumina, contudo o caulino B é o que queima mais branco devido à baixa quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,43 % em peso).

**Tabela 8 – Análise química de FRX das matérias-primas plásticas: argilas C, D e E e caulinos A e B**

%	Argila C	Argila D	Argila E	Caulino A	Caulino B
$\text{SiO}_2$	60	57	53,6	47,7	49,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	26	29	29,15	36	34,3
$\text{TiO}_2$	1,3	0,5	0,2	0,3	0,11
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,2	0,9	1,55	1	0,43
$\text{CaO}$	0,25	0,5	0,71	0,1	0,15
$\text{MgO}$	0,5	0,75	1,71	0,3	0,15
$\text{K}_2\text{O}$	2,6	0,6	1,49	1,2	0,6
$\text{Na}_2\text{O}$	0,35	0,2	0,12	0,4	0,01
$\text{MnO}$	-	-	-	-	-
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	-	-	-	0,05
Perda ao rubro	7,7	11	11,44	12,7	12

A

**Tabela 9** apresenta as fases cristalinas encontradas nas matérias-primas não plásticas, e na **Tabela 10** a análise FRX das mesmas. Na areia está presente apenas o quartzo, já nos feldspatos encontra-se o quartzo, principalmente, a albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), a moscovite e a microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), mineral quimicamente idêntico à ortoclase.

Tal como as argilas, os feldspatos também são fonte de quartzo e alumina, mas a sua principal função é contribuir com os óxidos alcalinos (sódio e potássio), os principais fundentes da composição. O feldspato A é um feldspato potássico ( $\text{K}_2\text{O}_3 \sim 7,6$  % em peso). O feldspato D é um feldspato sódico ( $\text{Na}_2\text{O} \sim 10,5$  %, em peso). O feldspato D, potássico, é o de cor de queima mais clara, devido ao valor residual de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,05 % em peso) e quantidade elevada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,5 % em peso).

**Tabela 9 - Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX das matérias-primas não plásticas: feldspatos A, D e Areia**

Nome	Fases cristalinas detectadas
Feldspato A	Quartzo, laumontite, microcline, albite
Feldspato D	Albite, quartzo, moscovite

Areia	Quartzo
-------	---------

Tabela 10 – Análise química através de FRX das matérias-primas não-plásticas: feldspato A e D

%	<i>Feldspato A</i>	<i>Feldspato D</i>
SiO <sub>2</sub>	72,2	69,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,6	18,5
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,05
CaO	0,35	0,63
MgO	0,1	0,12
K <sub>2</sub> O	7,6	0,28
Na <sub>2</sub> O	3,3	10,5
MnO	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,2
Perda ao Rubro	0,7	0,35

As **Tabela 11** e **Tabela 12** apresentam as análises de DRX e FRX dos aditivos usados nas pastas da Revigrés. Estes aditivos têm o objetivo de ajudar na criação de fase líquida durante a queima e de ajudar a branquear. Como podemos verifica, o fundente B é constituído apenas por zincite, mais conhecido por óxido de zinco (ZnO), com uma pureza de 99,8%. Já o fundente A tem uma composição mineralógica mais complexa, contendo quartzo, moscovite, petalite (Li(AlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>), albite (Na, Ca)Al(Si,Al)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) e lítio (Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), e é rico em sílica (76,8% em peso), alumina (16,7%) e óxido de lítio (4,2% em peso), chamado de *Vitroflux*. Ambos são de cor de queima branca, embora o óxido de zinco tenha um tom um pouquinho mais amarelado, sendo visível a olho nu. O branqueador B é composto por zircão.

Nas novas composições, derivadas da pasta Transparente e ExtraBranca, são usados outros aditivos: uma frita branqueadora, outra transparente, calcite, e carbonato de bário. Apenas da frita branqueadora foi possível recolher alguma informação. Na análise FRX, na **Tabela 12**, podemos verificar que é rica em sílica (61% em peso), alumina (9% em peso) e calcite (13, 7% em peso).

É ainda usado um pigmento vermelho que segundo a ficha técnica do fornecedor, é composto por silício, zircónio, cádmio, selénio e enxofre.

**Tabela 11 - Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX dos aditivos: fundentes A e B e branqueadores A e B**

<b>Aditivos</b>	<b>Fases cristalinas detectadas</b>
Fundente A	Petalite, quartzo, albite, moscovite e lítio
Fundente B	Zincite
Branqueador B	Zircão

**Tabela 12 - Análise química através de FRX dos aditivos: fundente A e B, branqueadores A e B, e frita branqueadora.**

<b>%</b>	<b>Fundente A</b>	<b>Fundente B</b>	<b>Branqueador B</b>	<b>Frita Branqueadora</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	76,8	-	36	61
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16,7	-	1	9
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	-	0,3	0,2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,03	-	0,15	0,17
<b>CaO</b>	0,25	-	-	13,7
<b>MgO</b>	0,05	-	-	1,5
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,4	-	-	4,5
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,5	-	-	1,1
<b>MnO</b>	0,01	-	-	-
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	-	-	-
<b>ZrO<sub>2</sub></b>			65	-
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	4,2		-	-
<b>ZnO</b>	-	99,8	-	5,2

Nas **Figura 17**, **Figura 18** e **Figura 20**, encontram-se os resultados das análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das matérias-primas usadas nas pastas “Transparente” e “ExtraBranca s”. Na **Figura 19**, encontra-se a análise dilatométricas das matérias-primas plásticas.

Como se pode observar na **Figura 17** e **Figura 18**, o primeiro pico endotérmico registado na ATD ocorre em todas as argilas, entre os 100 e 200 °C. Este é um pico pouco acentuado que está associado a perda de massa registada na TG no mesmo

intervalo de temperatura e corresponde à perda de água livre. De seguida, até aos 400 °C a perda de massa corresponde à oxidação e volatilização da matéria orgânica naturalmente presente nas argilas e que se manifesta no ATD na região entre 300 e 450 °C por uma banda exotérmica.<sup>49</sup>

O pico endotérmico de maior intensidade encontra-se sensivelmente entre os 450 e 650 °C. Este pico também é acompanhado por uma perda de massa agora correspondente à saída de água estrutural (desidroxilação dos minerais) e formação de metacaulinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}$ ) a partir da caulinite. Após estes acontecimentos os minerais adquirem uma estrutura mais amorfa.<sup>25</sup>

O primeiro pico exotérmico acontece depois dos 900 °C e representa a formação de novas fases cristalinas como por exemplo a formação da espinela ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) entre 950 e 1000 °C e a posterior nucleação da mulite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) abaixo dos 1075 °C, ambas com segregação de sílica amorfa. A temperatura a que estas reações ocorrem pode variar ligeiramente, dependendo sobretudo da cristalinidade da caulinite. No caso de haver uma caulinite cristalizada, estas ocorrem a temperaturas ligeiramente mais elevadas.

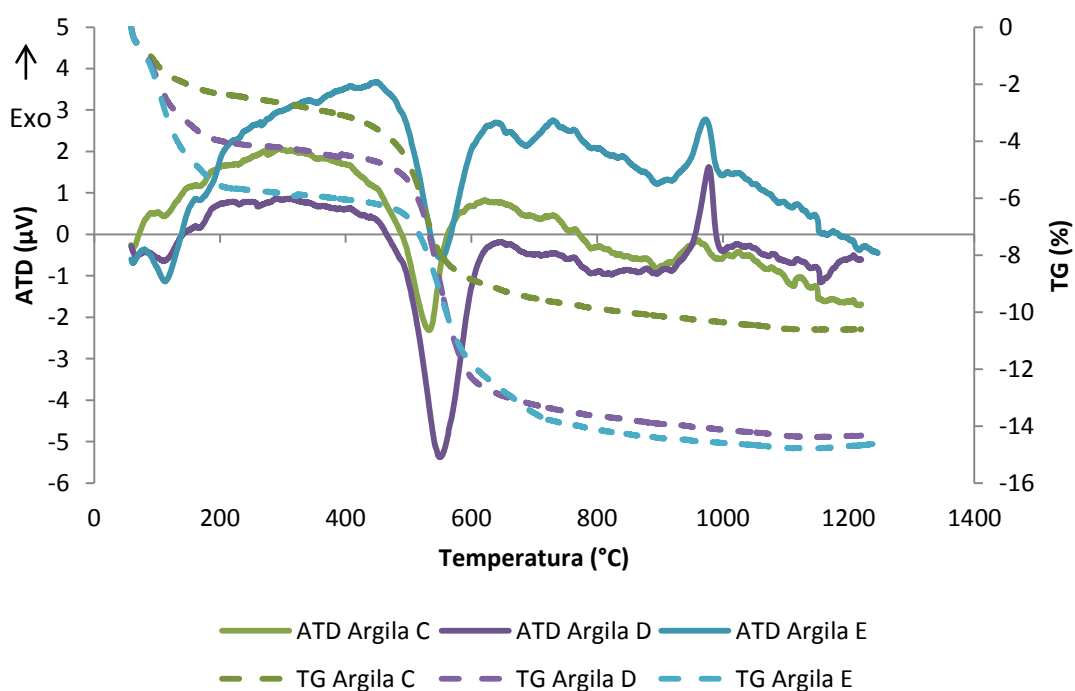


Figura 17 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das argilas C, D e E.



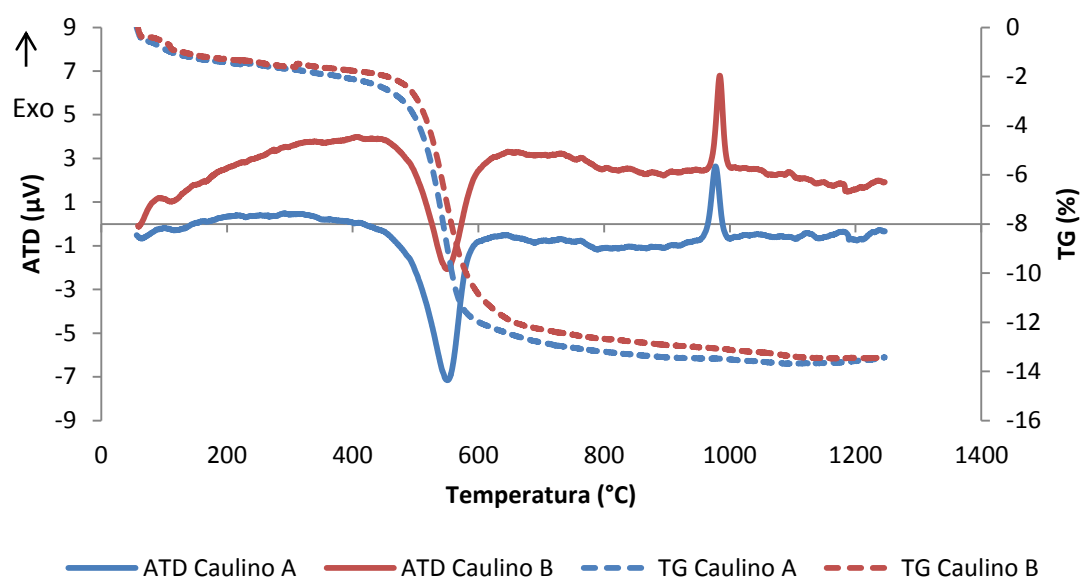


Figura 18 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) dos caulinos A e B.

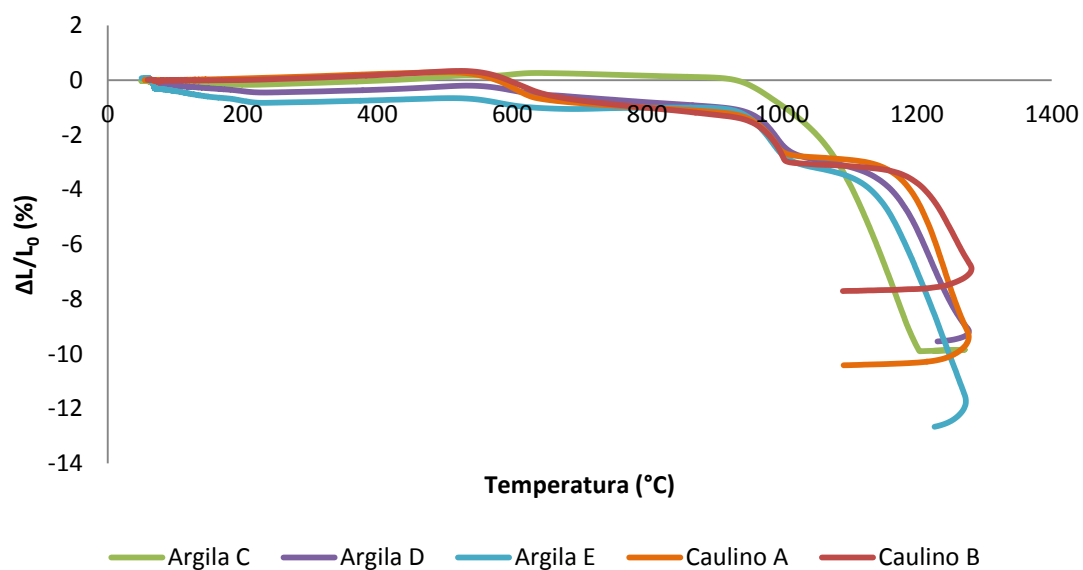


Figura 19 - Análise dilatometria (DIL) das matérias-primas plásticas: argila C, D e E, e caulino A e B.

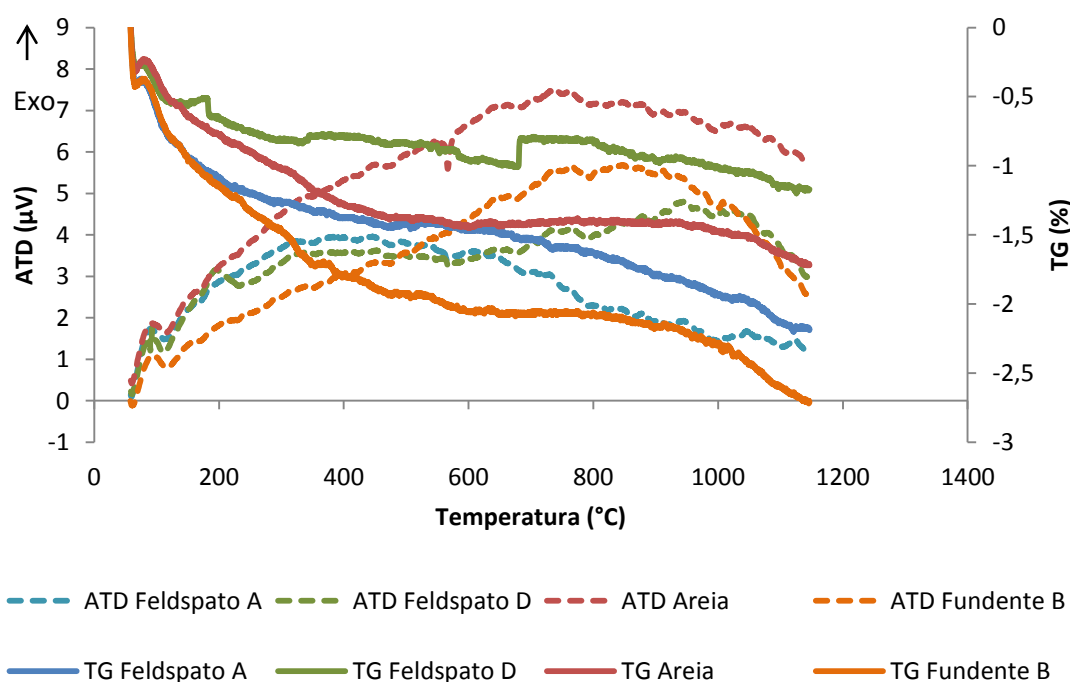


Figura 20 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das matérias-primas não plásticas: feldspato A e D, areia e fundente B.

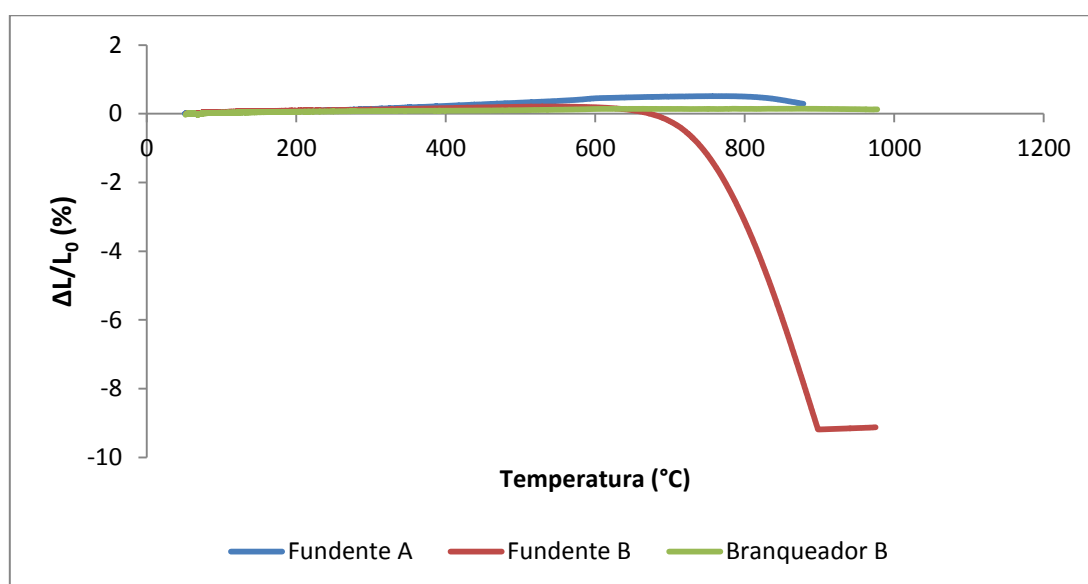


Figura 21 - Análise dilatométrica (DIL) dos aditivos: fundente A e B e branqueador B

Para análise do rendimento cromático e translucidez das pastas, foi usado um pigmento vermelho à base de cádmio e selénio. A Revigrés escolheu um pigmento vermelho pelo facto de que a obtenção de uma cor vermelha intensa é difícil e

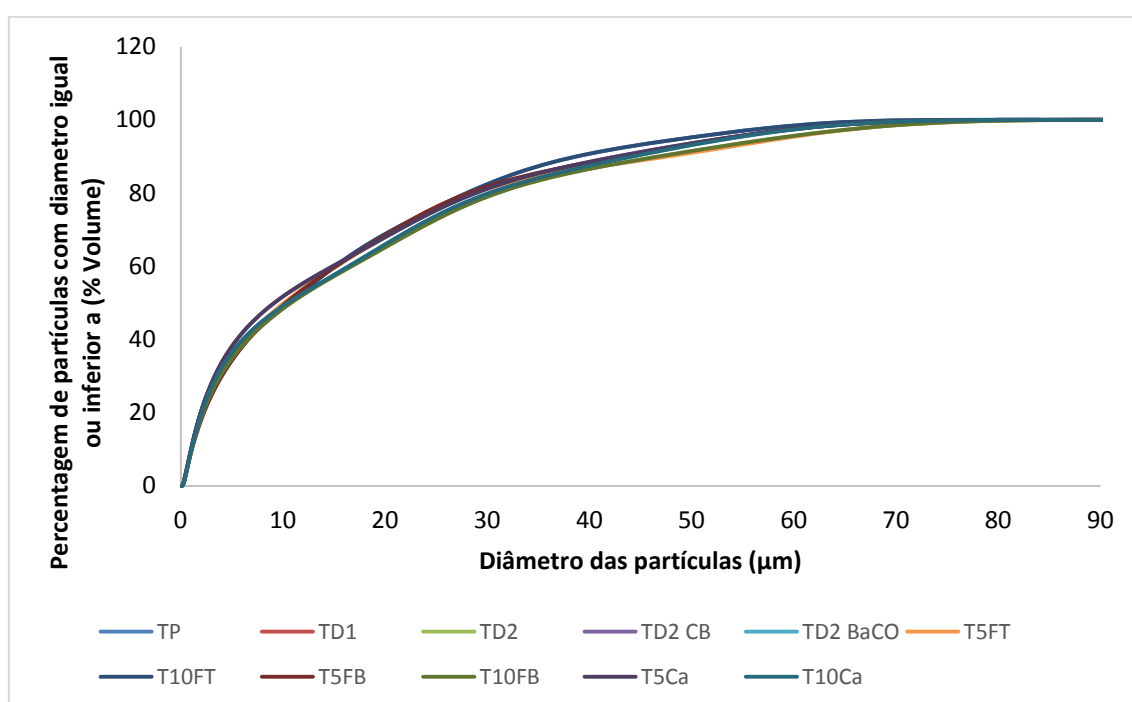
dispendiosa porque requer uma elevada percentagem de pigmento a adicionar à pasta.

Segundo a ficha técnica fornecida pelo fabricante, o pigmento escolhido tem na sua composição elementos como a sílica (Si), o zircónio (Zr), o enxofre (S), e os já referidos anteriormente cádmio (Cd) e selénio (Se). Possui ainda um tamanho de médio de partículas de entre os 6 e 11  $\mu\text{m}$  ( $6 < D_{50} < 11 \mu\text{m}$ ).

Desenvolver um pigmento cerâmico vermelho de cor intensa e estável tem sido um dos principais temas de pesquisa dos coloríficos cerâmicos. A coloração obtida com soluções com cádmio e selénio é termicamente instável e além disso apresenta alta toxicidade, razão pela qual se recorre à adição de zircónio, o que encarece o custo do produto final, daí a ter sido o pigmento escolhido.<sup>54</sup>

## 4.2. Novas composições de pastas transparentes

Na **Figura 22**, está representado o gráfico da distribuição granulométrica das pastas transparentes. Como é possível observar, estas granulometrias não variam muito entre si, apresentando valores muito idênticos, com 100% das suas partículas com tamanhos inferiores a 90  $\mu\text{m}$ , e com tamanhos médios entre os 15,63  $\mu\text{m}$  e os 17,70  $\mu\text{m}$ , TP e TD2, respectivamente. Estes valores devem-se à elevada granulometria inicial das matérias-primas duras, como a areia e feldspatos, que são moídas por 18 min em conjunto com as restantes matérias-primas, em laboratório.



**Figura 22 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas das novas formulações transparentes.**

Na **Tabela 13** encontram-se as fases cristalinas presentes nos difratogramas das novas formulações transparentes sinterizadas a 1210 °C. Na **Tabela 14** está a análise FRX da pasta Transparente Padrão.

**Tabela 13- Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX das novas formulações transparentes**

Composição	Fases cristalinas detectadas
TP	Quartzo, albite, mulite
TD2	Quartzo, albite, mulite
TD2 CB	Quartzo, albite, calcite
TD2 BaCO	Quartzo, albite, calcite

Como era de esperar, o quartzo, a albite e a mulite estão presentes na pasta Transparente Padrão, que são contribuições das argilas e do feldspato sódico. Na **Tabela 14**, análise FRX da pasta TP, é visível que a sílica tem uma alta percentagem, 71 % em peso, razão da sua “transparência”. Das pastas TP à TD2, existe a formação de mulite, porque a sua composição é rica em sílica e alumina. Já as composições, TD2 CB e TD2 BaCO a mulite desaparecem e dá lugar à albite e à calcite. Apenas foi possível, por parte da empresa Revigrés, efetuar as análises FRX da pasta TP e da pasta EP, devido ao elevado custo das análises.

**Tabela 14 – Análise química FRX da pasta Transparente Padrão (TP)**

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$	$TiO_2$	$MnO$	$P_2O_5$	$ZrO_2$
71	19	0,45	0,47	0,5	5,2	1,6	0,36	0,3	0,3	0,02

Devido à quantidade elevada de amostras, foram feitas análises térmicas apenas a algumas das composições.

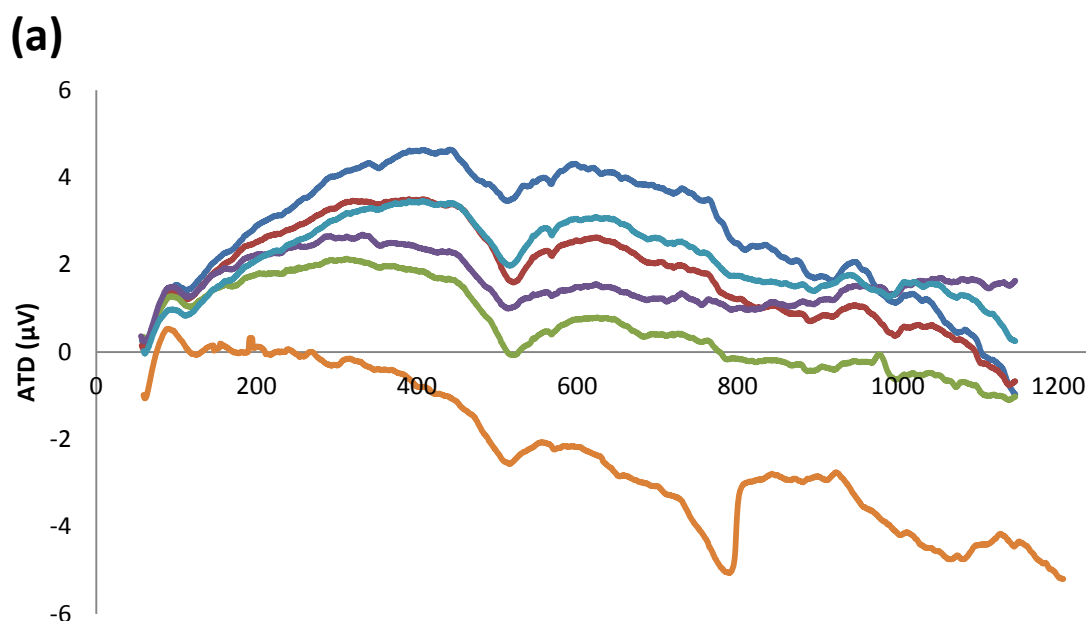
Como se pode observar na **Figura 23**, o traçado das curvas ATD, da temperatura ambiente até aos 1210 °C, é a mesma para todas as composições assim como os picos até aos 600 °C, com exceção da T10Ca, exatamente devido à elevada percentagem de calcite (10%). As pastas apresentam um pico endotérmico na curva da ATD, entre os 100 e os 200 °C, acompanhado por perda de massa na TG, devido à perda de água livre.<sup>49</sup>

O outro pico endotérmico mais evidente situa-se entre os 400 e os 600 °C, e, por sua vez, a perda de massa mais é acentuada e corresponde à saída de água estrutural dos minerais argilosos, sobretudo da caulinite com formação da

metacaulinite dando aos minerais presentes um carácter mais amorfo. A amostra T10Ca tem um comportamento mais endotérmico devido à descarbonatação da calcite ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ).<sup>55</sup>

Outras reações, porém de carácter exotérmico, ocorrem acima dos 900 °C, representando a formação de novas fases cristalinas como já referido anteriormente (ex. formação da espinela e posterior nucleação da mulite).

Nas análises dilatométricas da **Figura 24**, a tendência das curvas é idêntica mas pode-se observar uma pequena dilatação devido à presença de sílica livre e a sua inversão polimórfica aos 573 °C. Como se pode verificar, a introdução da argila D, da frita branqueadora e do carbonato de bário fazem com o que a retração correspondente ao início da sinterização baixe ligeiramente, o que faz com que a temperatura de sinterização possa também baixar. Já a troca do caulino B pelo caulino A e a adição de calcite faz com que o início da mesma retração seja mais tardio, o que faz com que as amostras não atinjam a densificação para a mesma temperatura.



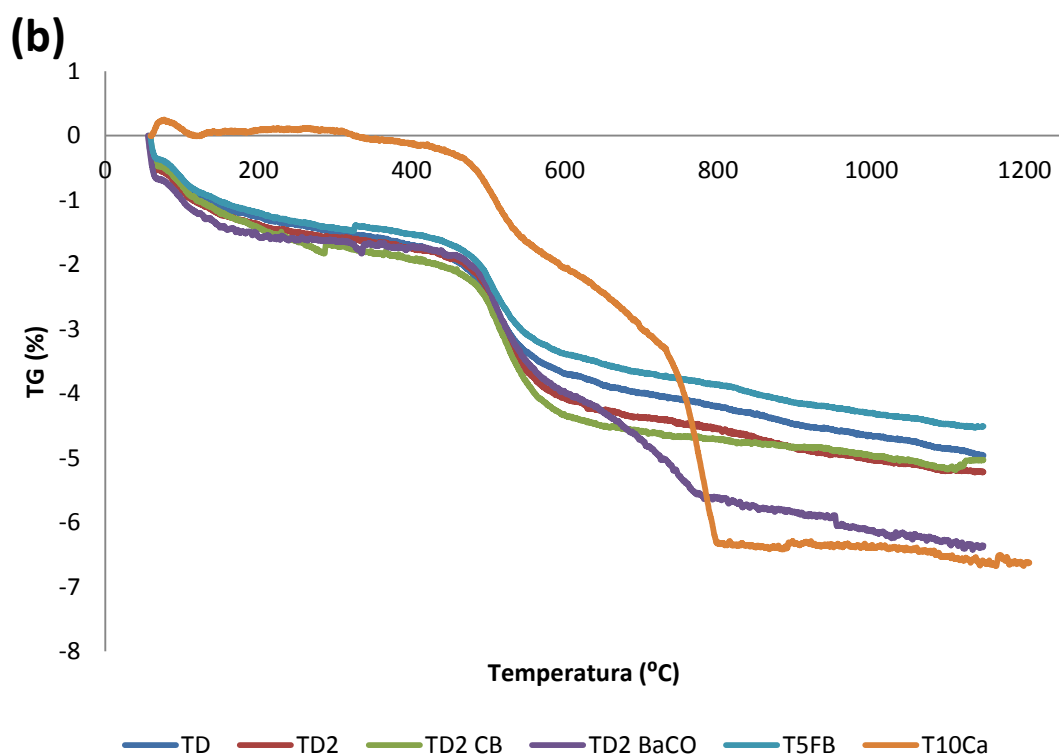


Figura 23 - Análise térmica (a) diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) das novas formulações transparentes

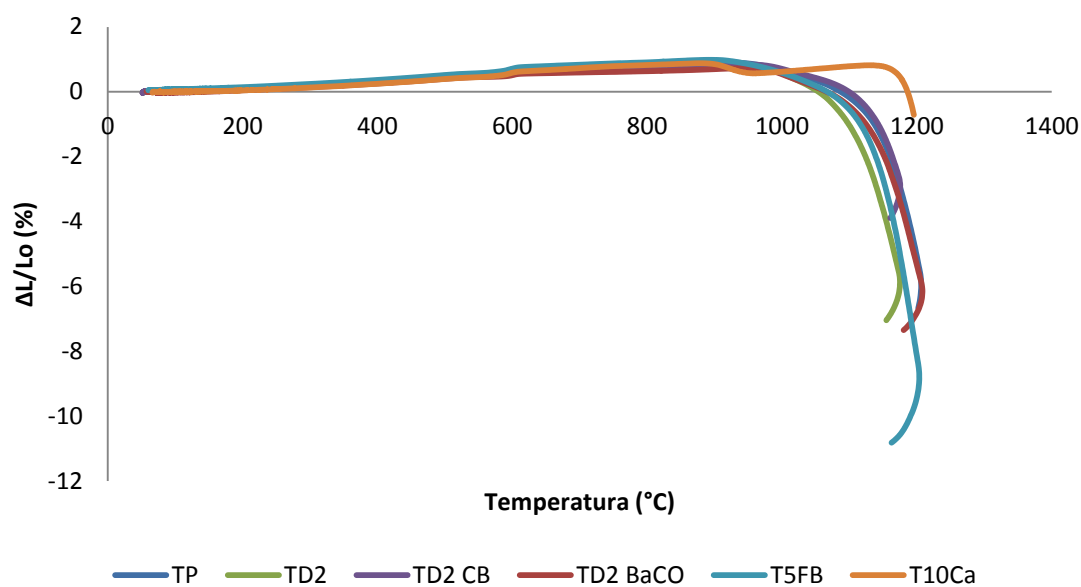


Figura 24- Análise dilatométrica (DIL) das novas formulações transparentes

No que respeita à cor, é possível ver na **Tabela 15** as coordenadas *Lab* dos provetes sinterizados a 1210°C, e nas **Figura 25** e **Figura 26** encontram-se fotografias

dos mesmos, com e sem adição do pigmento vermelho. As coordenadas *Lab* são valores que quantificam a cor de forma exata, uma vez que as diferentes tonalidades podem passar despercebidas ao olho nu e ainda mais nas fotografias. As fotografias estão aqui colocadas com o objectivo de se poder observar a uniformidade da cor e a textura mais ou menos acetinada do provete.

Na **Tabela 16** está uma compilação dos resultados médios obtidos nos ensaios de perda ao rubro, retração linear, absorção de água e a densidade e a porosidade aparentes.

Como foi dito anteriormente, a pasta *Transparente* é assim chamada pois é a pasta usada para fazer as pastas coradas. A presença do feldspato D, é o principal fator para esta característica, e da elevada quantidade de sódio, 10,5% em peso, como mostra a **Tabela 10**. Para a tornar mais branca foi substituída a argila C pela argila D, de queima clara mesmo a temperaturas mais elevadas que 1210 °C.

**Tabela 15 – Coordenadas L\*a\*b\* das novas formulações transparentes, sem e com pigmento**

	<i>Sem Pigmento</i>			<i>2% Pigmento Vermelho</i>		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
<b>TP</b>	74,27	+2,81	+12,41	58,08	+27,39	+15,73
<b>TD1</b>	76,86	+2,34	+10,15			
<b>TD2</b>	80,24	+1,37	+9,43	62,81	+25,58	+14,29
<b>TD2 CB</b>	78,05	+2,31	+9,45	62,70	+24,62	+14,51
<b>TD2 BaCO</b>	84,04	+1,21	+9,36	61,70	+26,33	+15,71
<b>T5FT</b>	74,90	+2,30	+10,02			
<b>T10FT</b>	75,54	+2,11	+9,56	55,94	+27,98	+15,81
<b>T5FB</b>	81,03	+0,96	+10,59	57,65	+27,28	+15,72
<b>T10FB</b>	81,29	+0,87	+10,18	57,12	+26,88	+14,86
<b>T5Ca</b>	78,03	+1,11	+11,96			
<b>T10Ca</b>	78,26	+1,25	+11,62			



**Tabela 16- Parâmetro médios das novas formulações transparentes, cozidas a 1210 °C, onde P - porosidade aparente;  $\rho$  - densidade *bulk*; A.A. - absorção de água; R.L - retração linear de cozedura; P.R - perda ao rubro.**

	<i>P (%)</i>	$\rho$ ( <i>g/cm<sup>3</sup></i> )	<i>A.A. (%)</i>	<i>R.L. (%)</i>	<i>P.R. (%)</i>
<b>TP</b>	0,01	2,41	0,01	7,01	2,78
<b>TD1</b>	0,04	2,30	0,02	6,69	3,06
<b>TD2</b>	0,10	2,19	0,05	4,29	3,65
<b>TD2 CB</b>	0,20	2,39	0,08	6,63	3,16
<b>TD2 BaCO</b>	2,46	2,40	1,09	4,92	4,49
<b>T5FT</b>	0,01	2,70	0,00	7,57	2,89
<b>T10FT</b>	0,01	2,69	0,00	8,94	3,15
<b>T5FB</b>	0,06	2,08	0,03	4,32	2,54
<b>T10FB</b>	0,04	2,64	0,02	4,60	2,78
<b>T5Ca</b>	0,73	2,10	0,03	3,67	4,88
<b>T10Ca</b>	0,11	2,32	0,05	6,48	6,97

Da amostra TP para a TD2, na qual é substituída a totalidade das argilas C e E pela argila D, verifica-se um aumento da coordenada L\* (em cerca de 6 valores) para e ligeira diminuição das coordenadas a\* e b\*. Esse valor de L\*, aumenta ainda mais quando são substituídos 6% do feldspato D por carbonato de bário (aumento de cerca de 10 valores), que tem uma cor mais branca mas como se pode ver nas **Figura 25 e 26** a uniformidade da cor é comprometida, revelando pontos pretos e branco. Quanto à translucidez, a coordenada a\* acaba por diminuir, embora pouco, de 27,39 para 25,58 e 26,33, com a substituição para a argila D e carbonato de bário, respetivamente. A troca das argilas, caulino e adição de carbonato de bário aumentam um pouco os valores de absorção de água e de porosidade aparente, e diminuem a retração linear quando comparadas com a TP.

Quanto à adição da frita transparente, podemos ver que os valores da coordenada L\* aumentam pouco significativamente, assim como as restantes coordenadas também descem pouco. Quanto à translucidez pode verificar-se que os valores da coordenada a\* aumentam muito ligeiramente, cerca de 0,6 valores para a composição T10FT. Quando à textura do corpo sinterizado, este é mais suave devido a uma maior densificação proporcionada pela frita, tal que a amostra T10FT ficou com aspeto vidrado, assim podemos concluir que o aumento da fase vítrea não amentou significativamente do rendimento cromático.

A adição da frita transparente não provoca efeitos negativos nas características finais dos provetes finais, obtendo valores idênticos à pasta TP, com porosidade

aparente de 0,01%, absorção de água de 0,00 % e retração linear entre os 7,57 e os 8,94 %.

A adição da frita transparente não provoca efeitos negativos nas características finais dos provetes finais, obtendo valores idênticos à pasta TP, com porosidade aparente de 0,01%, absorção de água de 0,00 % e retração linear entre os 7,57 e os 8,94 %.

Quanto à adição da frita branqueadora, podemos ver que o valor da coordenada L\* aumentam em cerca de 7 pontos e as restantes coordenadas descem, o que indica que a pasta está mais clara. Já os valores da coordenada a\* das composições com pigmento não apresentam grandes alterações, diminuindo até com o aumento da percentagem de frita. Tal como com o carbonato de bário, a adição desta frita branqueadora diminui a uniformidade da cor, havendo pontos brancos na composição, como se pode ver nas imagens abaixo.

Já no que diz respeito às características finais, com esta frita branqueadora obtiveram-se resultados idênticos aos obtidos com a frita transparente. Com o aumento da percentagem de frita, diminui a porosidade aparente e a absorção de água (0,06 e 0,03 respectivamente para a T5FB, e 0,04 e 0,02 para a T10FB), mas diminui a retração linear, de 7,01 para 4,60 %.

A adição de calcite não aumentou significativamente a brancura das mesmas, e devido às heterogeneidades na cor e às más características técnicas finais pelo que não foram desenvolvidos provetes com o pigmento. Quanto às características técnicas, existe um aumento da porosidade aparente, 0,73 % para a T5Ca e 0,11 % para aT10Ca, respetivamente, mas a absorção de água mantém-se nos 0,03 %.

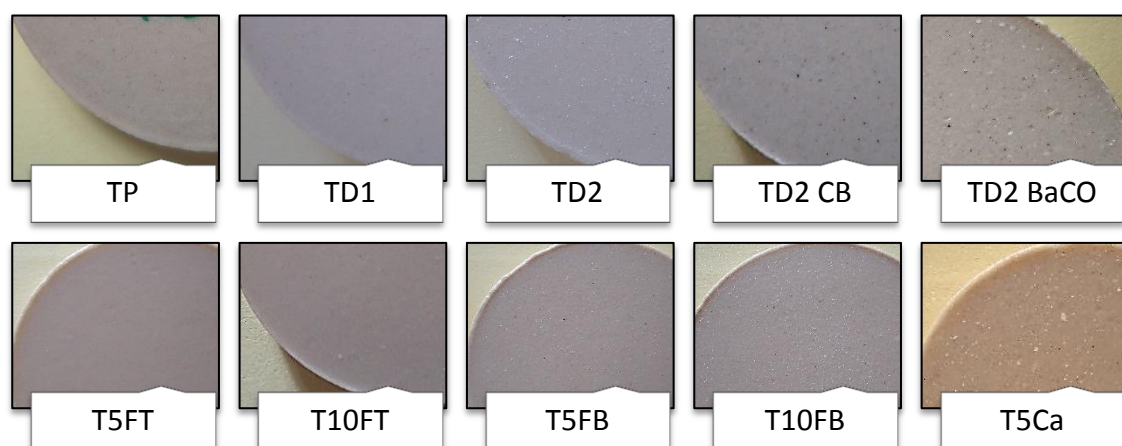


Figura 25 – Fotografias dos provetes das novas formulações transparentes, sem pigmento (TP, TD1, TD2, TD2 CB, TD2 BaCO, T5FT, T10FT, T5FB, T10FB E T5Ca).

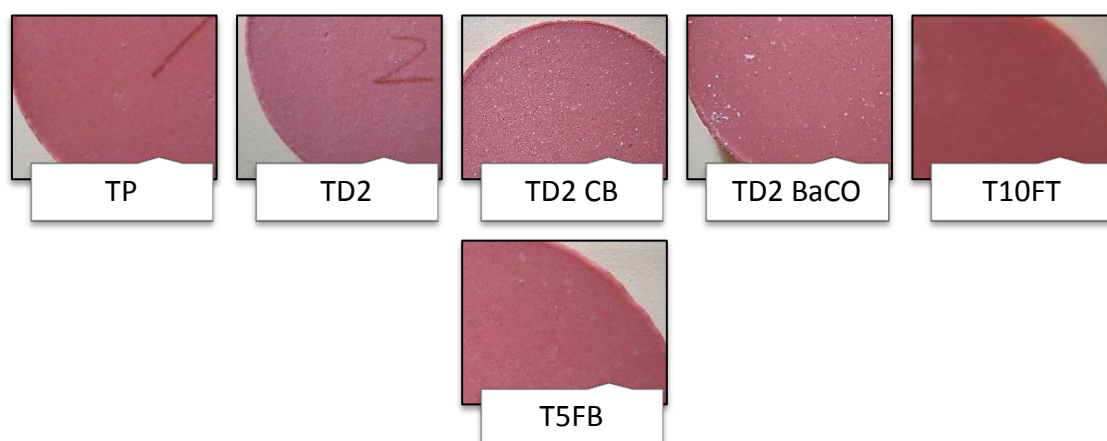


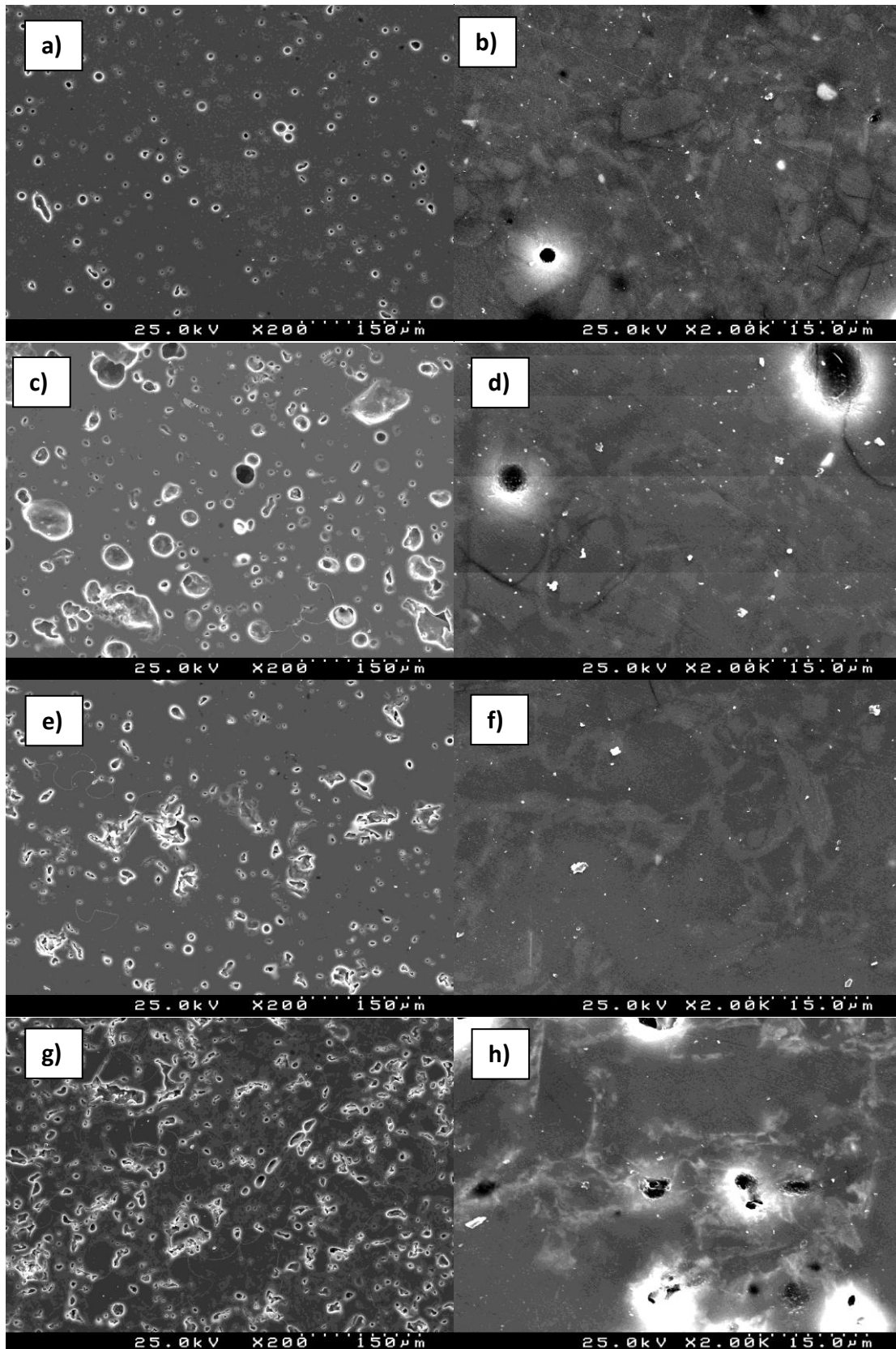
Figura 26 - Fotografias dos provetes das novas formulações transparentes com 2% de pigmento vermelho (TP, TD1, TD2, TD2 CB, TD2 BaCO, T10FT e T5FB)

Como foi dito anteriormente (3.2.6.), a análise SEM, devido à quantidade elevada de amostras, foram apenas conduzidas observações apenas nas amostras que apresentavam mais dúvidas de interpretação de resultados.

Na **Figura 27** é possível verificar as micrografias de SEM da superfície polida dos provetes das pastas Transparentes, onde é possível ver que a composição TP possui uma microestrutura típica de um porcelanato sinterizado, densificada e apresentado alguma porosidade que aflora devido ao corte transversal da amostra e posterior polimento. A porosidade fechada é constituída por pequenos poros de forma esférica (**Figura 27 a**).<sup>49</sup>

Há medida que são feitas alterações na composição TP, podemos verificar que a porosidade vai aumentando, os poros tornam-se maiores e com formas mais

irregulares, com exceção da amostra T10FB, o que confere os resultados obtidos na porosidade aparente e absorção de água, ambas abaixo de 0,04%. Nas imagens com maior ampliação verifica-se que as microestruturas são compostas por uma matriz cristalina imersa numa matriz vítrea, o que coincide com os resultados do DRX. A composição T10FB (**Figura 27 i e j**), com 10 % de frita branqueadora, tem uma porosidade idêntica à da pasta padrão, bem como a forma esférica dos poros, confirmando os resultados obtidos para a absorção de água e porosidade aparente. Já a sua microestrutura é um pouco diferente, mais cristalina e menos vítrea, devido à natureza da frita branqueadora.



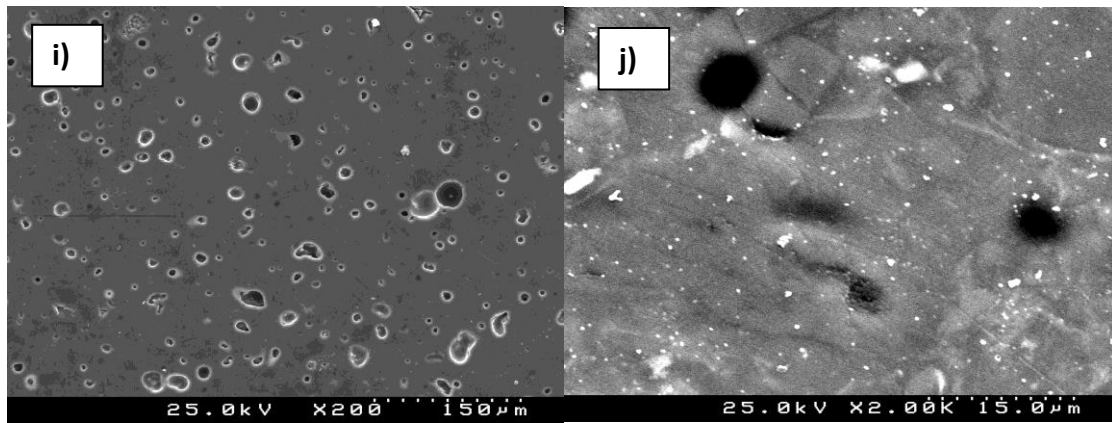
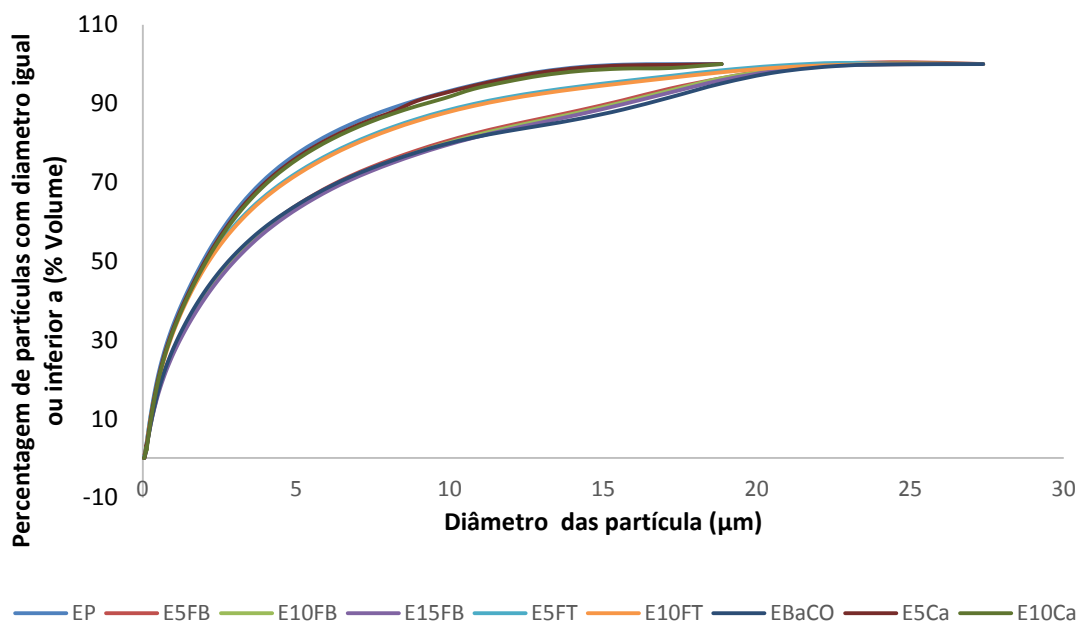


Figura 27 - Micrografias obtidas por análise SEM (duas ampliações), da superfície de corte polida das amostras TP (a e b), TD2 (c e d), TD2 CB (e e f), TD2 BaCO (g e h) e T10FB (i e j)

### 4.3. Novas composições de pastas ExtraBrancas

Na **Figura 28**, está representado o gráfico da distribuição granulométrica das pastas ExtraBrancas. Como é possível observar, estas granulometrias não variam muito entre si, apresentando valores muito idênticos, com 100% das suas partículas com tamanhos inferiores a 25  $\mu\text{m}$ , e com tamanhos médios que rondam os 5  $\mu\text{m}$ . A granulometria é bastante inferior quando comparada com as composições *Transparentes*. Este decréscimo na granulometria deve-se ao facto destas composições conterem pouca areia, que tem uma elevada granulometria, conter a argila D que é a mais fina, e conter elevada percentagem de aditivos, como os fundentes (8%, em peso) e de branqueador B, zircão (25%, em peso) que têm granulometrias muito baixas.

Contudo, a adição da frita branqueadora e do carbonato de bário aumentaram um pouco a granulometria, sugerindo heterogeneidades nas pastas, que é possível observar no gráfico. No caso da frita branqueadora, é possível observar no gráfico que com o aumento da percentagem de frita a granulometria também aumenta ligeiramente no intervalo de  $\approx 10$  a 20  $\mu\text{m}$ .



**Figura 28 - Distribuição granulométrica cumulativa inferior das partículas das novas formulações ExtraBrancas**

Na **Tabela 17** encontram-se as fases cristalinas presentes nos difratogramas das composições transparentes sinterizadas a 1210 °C. Como podemos, a pasta ExtraBranca é rica em zircão, contendo ainda anortite e quartzo, assim como as restantes composições, o contrário das pastas Transparente que formam quartzo, albite e mulite. A quantidade de sílica é de apenas 63 %, menos 8% que a pasta transparente (**Tabela 14**). A elevada quantidade de zircão deve-se à utilização 25% de branqueador B na composição da pasta e verificamos na análise de FRX da presença de 10% em peso de  $ZrO_2$ , como seria de esperar, e também uma elevada quantidade de sílica (63 % em peso). A formação da anortite deve-se ao facto de a argila D, caulino B e feldspato D utilizados nestas composições serem os mais ricos em calcite e também possuírem uma quantidade significativa em alumina e quartzo.

**Tabela 17 - Fases Cristalinas detetadas pela análise DRX das novas formulações ExtraBranca s**

Composição	Fases cristalinas detectadas
EP	Zircão, anortite, quartzo
E10FB	Zircão, anortite, quartzo
E10FT	Zircão, anortite, quartzo
EBaCO	Zircão, anortite, quartzo
E10Ca	Zircão, anortite, quartzo

**Tabela 18 - Análise química FRX da pasta ExtraBranca padrão (EP)**

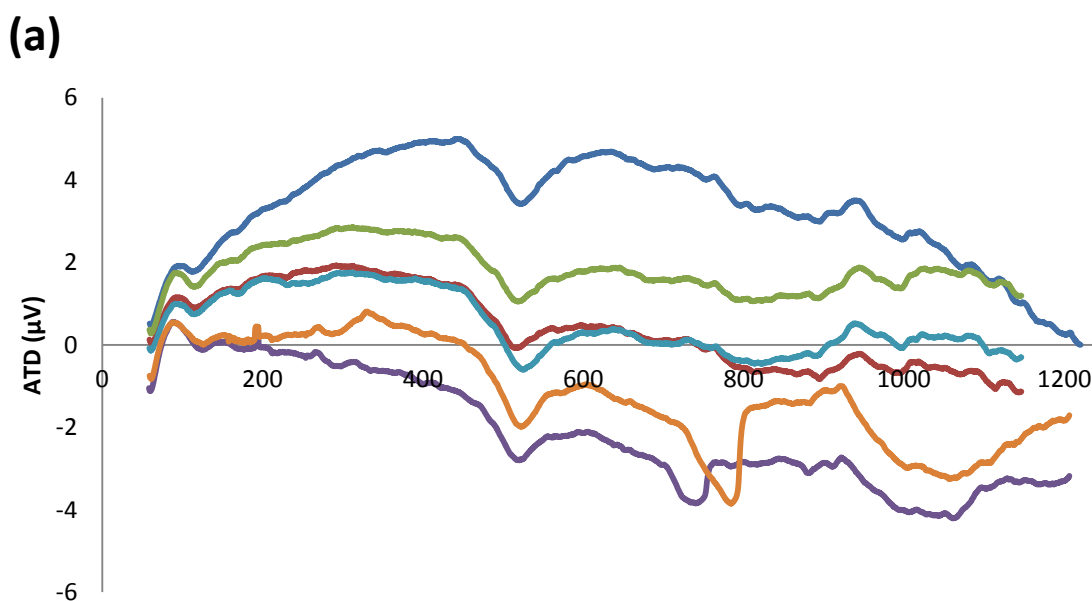
$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$	$TiO_2$	$MnO$	$P_2O_5$	$ZrO_2$
63	19	0,45	1,6	0,5	3.6	1,1	0,3	0,3	0,68	10

Devido à quantidade elevada de amostras, foram feitas análises térmicas apenas a algumas das composições. Como se pode observar na **Figura 29**, o traçado das curvas de ATD, da temperatura ambiente até aos 1210 °C, é o mesmo para todas as composições assim como os picos até aos 600 °C, com exceção das composições E5Ca e E10Ca, exatamente devido à introdução de mais calcite. Estas duas composições apresentam picos endotérmicos na curva de ATD entre os 700 e 800 °C,



acompanhados de uma acentuada perda de massa na curva TG, correspondente à descarbonatação da calcite.<sup>55</sup>

As restantes amostras, como era de esperar, apresentam um pico endotérmico na curva da ATD, entre os 100 e os 200 °C, acompanhado por perda de massa na TG, devido à perda de água livre.<sup>49</sup> Existe ainda outro pico endotérmico mais evidente entre os 400 e os 600 °C, que corresponde a uma perda de massa mais acentuada devido à saída de água estrutural dos minerais argilosos, sobretudo da caulinite com formação da metacaulinite dando aos minerais presentes um carácter mais amorfo.



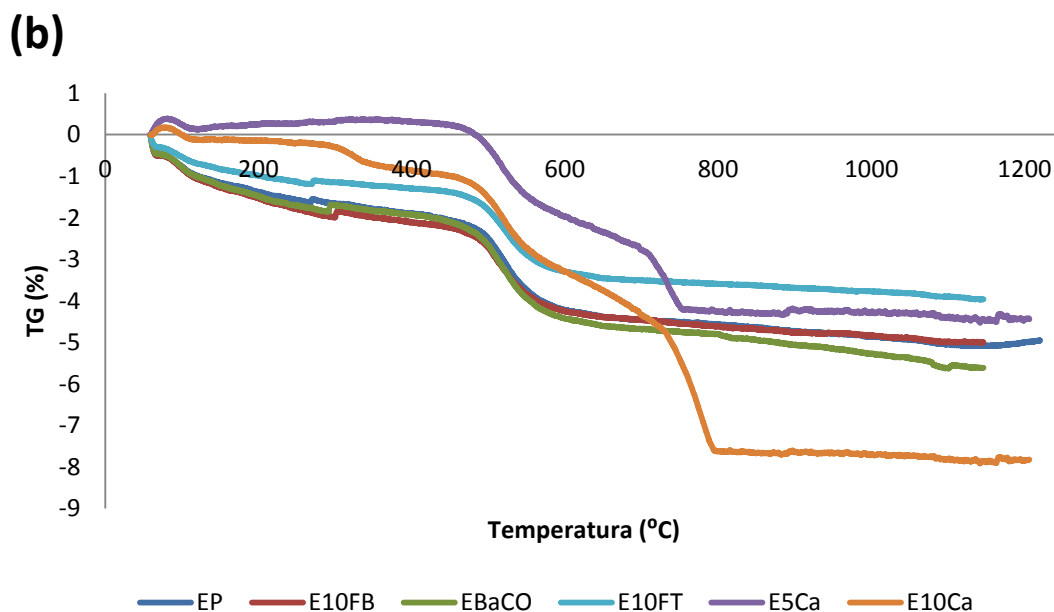


Figura 29 - Análise térmica (a) diferencial (ATD) e (b) termogravimétrica (TG) das novas formulações ExtraBrancas

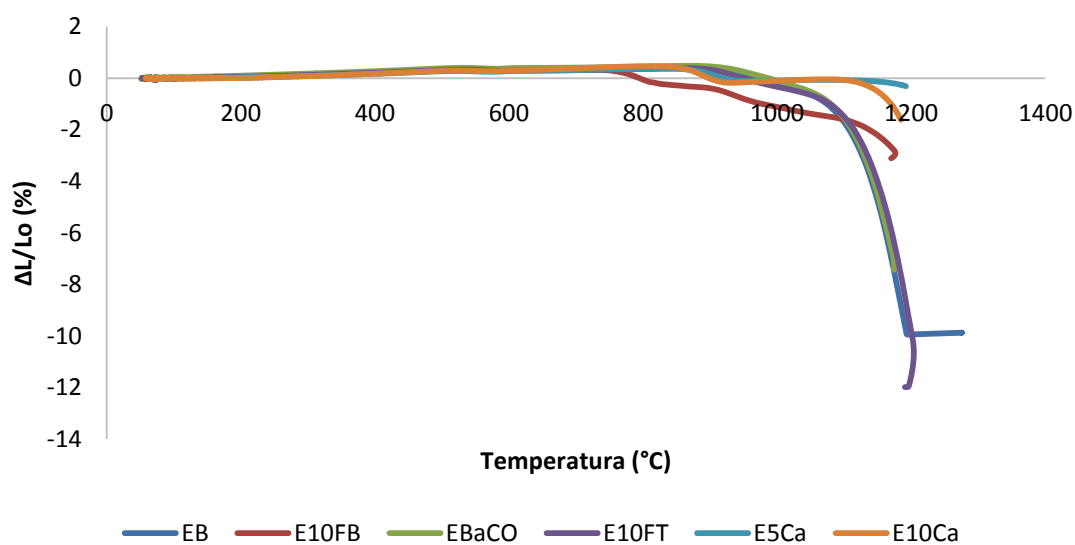


Figura 30 - Análise dilatométrica (DIL) das novas formulações ExtraBrancas

No que respeita à cor, é possível ver na **Tabela 19** as coordenadas *Lab* dos provetes sinterizados a 1210°C e nas **Figura 31** e **Figura 32** encontram-se fotografias dos mesmos. Na **Tabela 20**, está uma compilação dos resultados médios obtidos nos ensaios de perda ao rubro, retração linear, absorção de água e a densidade e a porosidade aparentes, a fim de entender a influência que as substituições e adições de matérias-primas têm em relação à composição original, nas características técnicas finais do produto obtido.

A pasta ExtraBranca Padrão (EP) é uma pasta que atinge cerca de 91 na coordenada L\*, e uma coordenada de a\* bastante próxima de zero (0,35) devido à natureza das matérias-primas que a compõem, como a argila e caulino de cor branca, os fundentes (*Vitroflux* e *zincite*) também são brancos e, claro, o branqueador B (zircão).

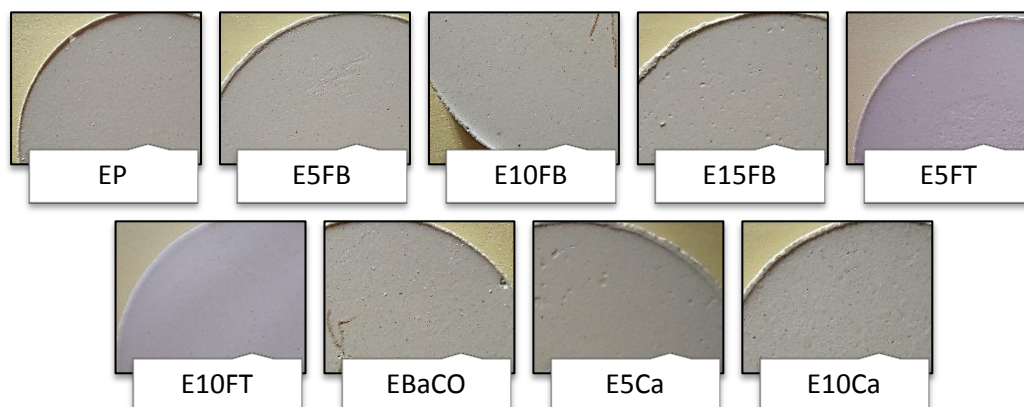
Foram feitas adições de 5, 10 e 15 % de frita branqueadora (FB), com o intuito de avaliar o efeito na brancura e translucidez da pasta. Como se pode analisar, a adição desta frita aumentou a coordenada de L\* até aos 10 % em peso de adição à composição (de 2,59 valores), mas quando foram adicionados 15 % de FB a coordenada L\* baixou relativamente aos 10 %. Já as mesmas composições com 2% de pigmento vermelho apresentaram a diminuição da coordenada a\* e o aumento da coordenada L\*, variações estas significativas.

**Tabela 19 - Coordenadas L\*a\*b\* das novas formulações ExtraBranca s, sem e com pigmento vermelho**

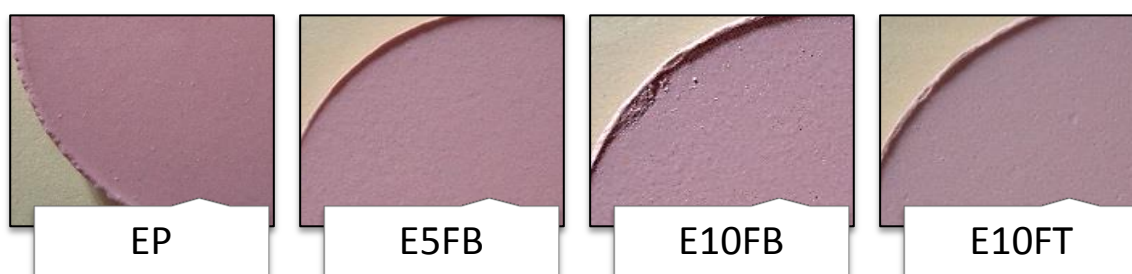
	<i>Sem Pigmento</i>			<i>2% Pigmento Vermelho</i>		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
<b>EP</b>	91,06	+0,35	+5,58	76,89	+17,31	+8,48
<b>E5FB</b>	92,95	+0,25	+5,23	85,60	+11,02	+6,27
<b>E10FB</b>	93,65	+0,20	+5,02	84,28	+12,28	+6,89
<b>E15FB</b>	92,20	+0,22	+5,02			
<b>E5FT</b>	91,12	+0,24	+5,10			
<b>E10FT</b>	91,69	+0,28	+5,23	78,68	+16,16	+8,19
<b>EBaCO</b>	90,27	+0,21	+5,47			
<b>E5Ca</b>	93,97	-0,13	+5,16			
<b>E10Ca</b>	93,76	-0,28	+4,26			

**Tabela 20 - Parâmetro médios das novas formulações ExtraBranca s, cozidas a 1210 °C, onde P - porosidade aparente;  $\rho$  - densidade *bulk*; A.A. - absorção de água; R.L - retração linear de cozedura; P.R - perda ao rubro.**

	<i>P (%)</i>	$\rho$ ( <i>g/cm<sup>3</sup></i> )	<i>A.A. (%)</i>	<i>R.L. (%)</i>	<i>P.R. (%)</i>
<b>EP</b>	0,00	2,74	0,00	8,75	3,03
<b>E5FB</b>	5,01	2,55	2,14	4,81	2,76
<b>E10FB</b>	8,94	2,64	2,87	2,29	2,80
<b>E15FB</b>	11,13	2,69	5,02	2,56	2,85
<b>E5FT</b>	0,03	2,69	0,01	8,11	3,06
<b>E10FT</b>	0,06	2,69	0,02	8,94	3,15
<b>EBaCO</b>	0,00	2,69	0,00	8,88	4,68
<b>E5Ca</b>	10,60	2,38	5,25	2,12	5,17
<b>E10Ca</b>	0,15	2,54	0,06	7,37	7,36



**Figura 31 - Fotografias dos provetes das novas formulações ExtraBranca s sem pigmento (EP, E5FB, E10FB, E15FB, E5FT, E10FT, EBaCO, E5Ca e E10Ca)**



**Figura 32 - Fotografias dos provetes das novas formulações ExtraBranca s com 2 % de pigmento vermelho (EP, E5FB, E10FB e E10FT)**

Na **Figura 33**, é possível verificar as micrografias de SEM da superfície de corte polida dos provetes das pastas *ExtraBranca s*. Como se pode verificar, a microestrutura da amostra EP (imagem a e b) é diferente da amostra TP, mas dentro do esperado no porcelanato branco. É uma microestrutura compacta, com alguma porosidade residual, com a presença de várias fases cristalinas com diferentes morfologias e tamanhos de grão, cercadas por uma matriz vítrea.<sup>1</sup> Como conforma a análise EDS (**Figura 34 a e b**), verifica-se que a os cristais são compostos essencialmente por zircónio e alumina, e a zona vítrea é rica nos elementos de calcite, potássio, alumina e sódio.

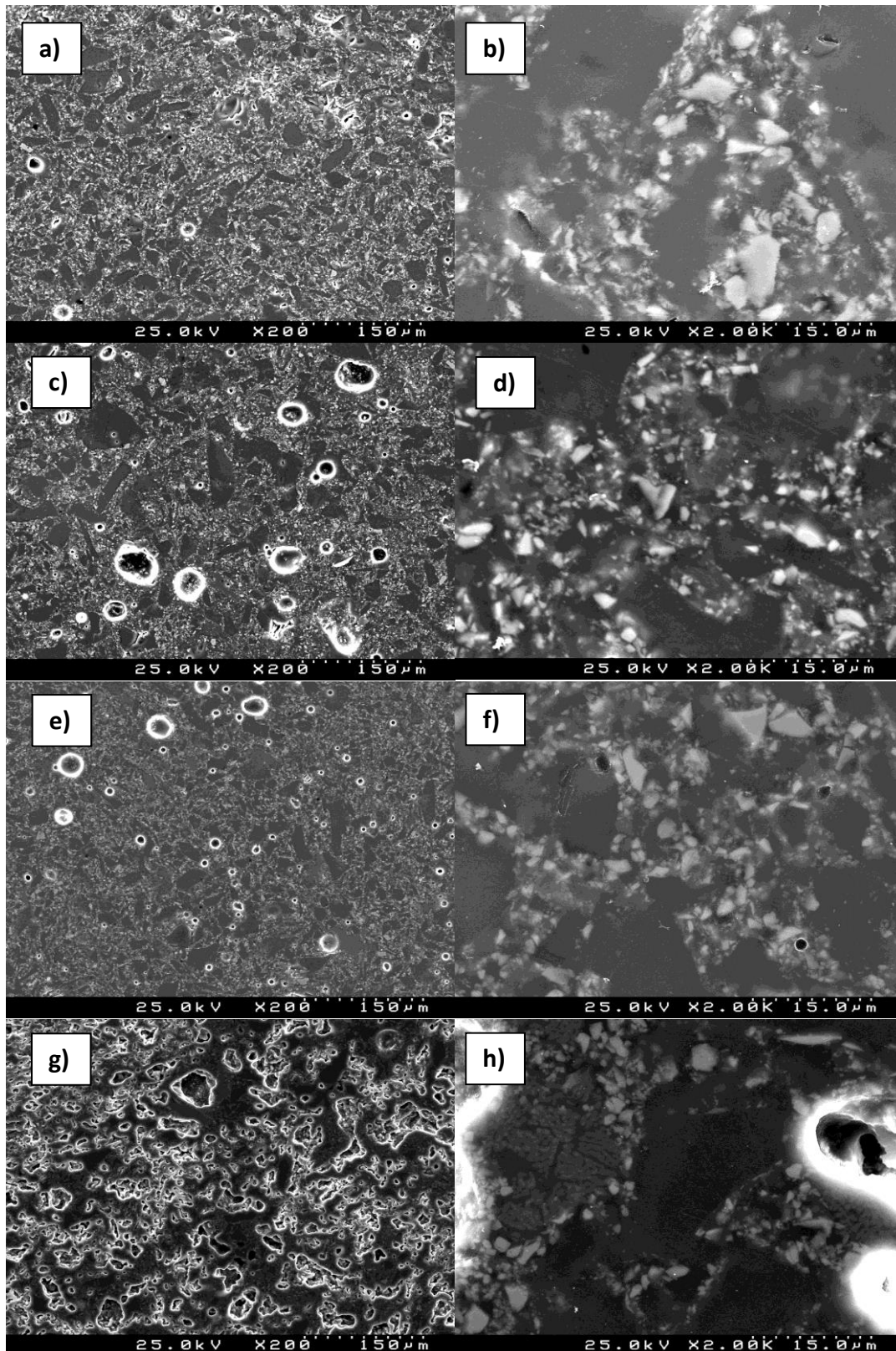
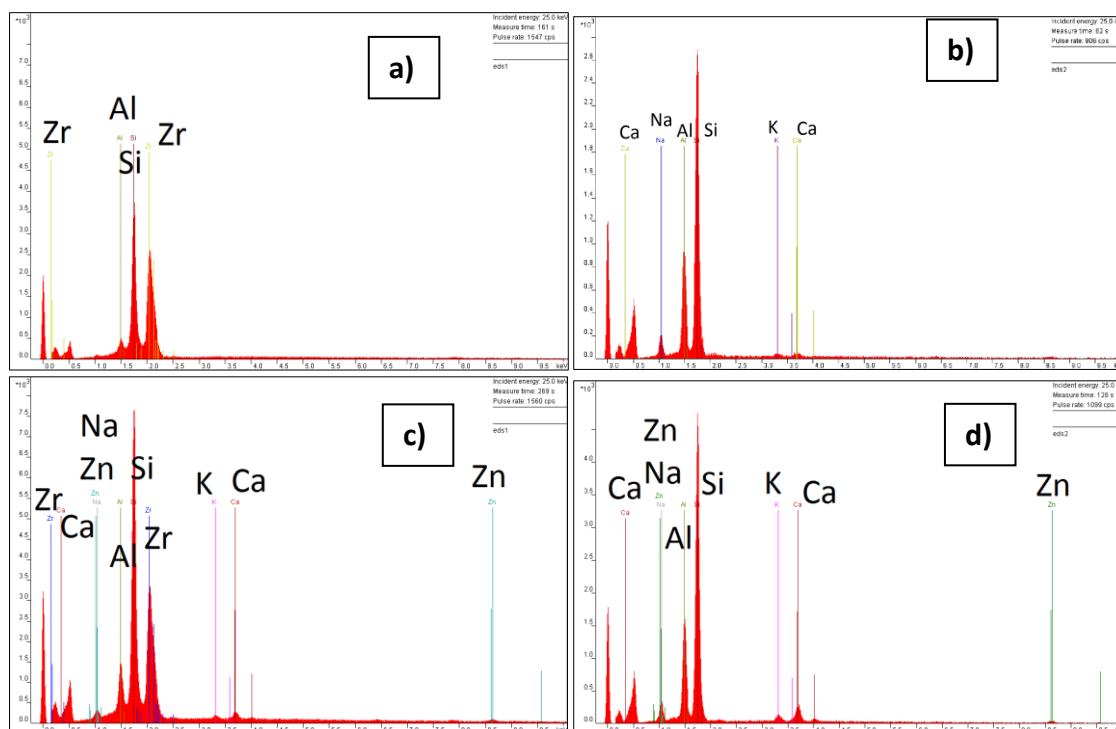


Figura 33 - Micrografias obtidas por análise SEM (duas ampliações), da superfície de corte polida das amostras EP (a e b), E10FB (c e d), E10FT (e e f) e EBaCo (g e h).

Com a introdução de 10% de frita franqueadora (E10FB), há um aumento considerável da porosidade e também do tamanho desses poros (**Figura 33 c e d**). Com a adição de 10% de frita transparente também há um aumento da porosidade e do tamanho dos poros, embora um pouco menor do que com a frita branqueadora. Com mostra o EDS (**Figura 34 c e d**), os cristais são ricos em elementos de zircónio, calcite, zinco, alumina, potássio e sódio, enquanto na zona vítrea encontra-se calcite, zinco, alumina, sódio e potássio. Já a adição de carbonato de bário torna a mostra bastante porosa, com poros de morfologia irregular e interligados.



**Figura 34 –EDS da amostra EP - a) zona dos cristais e b) zona vítrea F10FB - e da amostra E10FB - c) zona dos cristais e d) zona vítrea.**

#### 4.4. Análise das pastas da Ariostea

Na fotografia abaixo (**Figura 35**), podemos ver uma peça de grés porcelanato da coleção Ultra Iridium da Ariostea e ainda uma peça branca, com um foco de luz (LED) a incidir na parte de traz da peça. Como se pode observar, ela deixa passar parte dessa luz incidente, portanto, é translúcida. O mesmo não acontece com as pastas coloridas. Desta coleção ainda fazem parte placas de grés porcelanato com um aspecto marmoreado.



Figura 35 – Fotografias de amostras da coleção *Ultra Iridium*, Ariostea, com um foco de luz sob a peça.

Nas **tabelas 18** e **19**, encontram-se os resultados das análises DRX e FRX, respetivamente, para comparação. FRX foram realizadas no CTCV.

**Tabela 21 - Fases cristalinas detetadas pela análise DRX das composições TP, EP e Iridium**

Composição	Fases cristalinas detectadas
TP	Quartzo, albite, mulite
EP	Zircão, anortite, quartzo
Iridium	Quartzo, anortite, cristobalite

**Tabela 22 - Análise química FRX das composições TP, EP e Iridium**

%	<i>TP</i>	<i>EP</i>	<i>Iridium</i>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	71	63	73
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19	19	11,5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,45	0,45	0,15
<b>CaO</b>	0,47	1,6	6,3
<b>MgO</b>	0,5	0,5	0,9
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	5,2	3,6	2,7
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,6	1,1	0,48
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,36	0,3	0,3
<b>MnO</b>	0,3	0,3	0,3
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,3	0,68	0,3
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,02	10	4,6

Como podemos verificar, as fases cristalina presentes na pasta Iridium são quartzo, anortite e cristobalite, sendo a mais idêntica das composições da Revigrés pasta ExtraBranca. A análise FRX, mostra que a composição da pasta Iridium tem algumas diferenças em relação às duas pastas da Revigrés, nomeadamente tem maior quantidade de sílica (73% em peso) e cálcio (6,3% em peso), e menor quantidade de alumina (11,5% em peso), ferrite (0,15% em peso), potássio (0,48% em peso), e ainda menor quantidade de zircónio que a pasta EP (4,6% em peso).

Na **Tabela 23**, podemos observar uma comparação das características técnicas médias das pastas da Revigrés e da Iridium. Podemos verificar que todas as características andam à volta dos mesmos valores, embora no que diga respeito à carga de ruptura, a Iridium apresente um valor mais elevado (2200 N/mm<sup>2</sup>), classe superior na resistência às manchas (classe 5), e uma coordenada L\* mais próxima de 100 (93,37). As pastas da Revigrés apresentem melhores resultados no que toca à absorção de água (< 0,05%), e porosidade aparente (0,02 – 0,05 %), para um mesmo módulo de ruptura (48 – 55 N/mm<sup>2</sup>). Já no que diz respeito à resistência à abrasão profunda, os resultados da Ariosteia são superiores.

As imagens de SEM/mapa de EDS da superfície de corte polida da amostra encontram-se representadas na **Figura 36**. Existem três zonas bem distintas nesta amostra, uma rica em sílica (verde), uma rica em sódio (amarela) e outra rica em zircónio (vermelho). Existe também alumina e calcite, o que corresponde à anortite encontrada no DRX. Estas fases cristalinas estão mais ou menos dispersas na matriz vítrea, pois podemos ver zonas onde a concentração de cristais de zircónio estão mais



aglomerados. Existem três zonas bem distintas nesta amostra, uma rica em silício (verde), uma rica em sódio (amarela) e outra rica em zircónio (vermelho). Existe também alumina e calcite, o que corresponde à anortite encontrada no DRX. Estas fases cristalinas estão mais ou menos dispersas na matriz vítrea, pois podemos ver zonas onde a concentração de cristais de zircónio estão mais aglomerados.

**Tabela 23 – Características técnicas gerais das pastas da Revigrés e da Iridium**

<b><i>Características Técnicas</i></b>	<b><i>Revigrés</i></b>	<b><i>Iridium</i></b>
Empeno máximo	± 0,2%	± 0,2%
Absorção de água (método de ebulição)	<0,05%	<0,07%
Módulo de Ruptura (N/mm <sup>2</sup> )	48 – 55	55
Carga de Ruptura (N) Espessura ≥ 7,5mm	2000	2200
Resistência à abrasão profunda (Volume removido/mm <sup>3</sup> )	<160	130
Resistência ao choque térmico	Resiste	Resiste
Resistência ao gelo	Sem defeitos	Resiste
Resistência a manchas	Min. Classe 3	Classe 5
Cor (L*)	L*: 91 (EP)	L*: 93,37
Porosidade Aparente	0,02 – 0,05 %	0,03 – 0,07 %
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,73 - 2,88	2,39 – 2,45

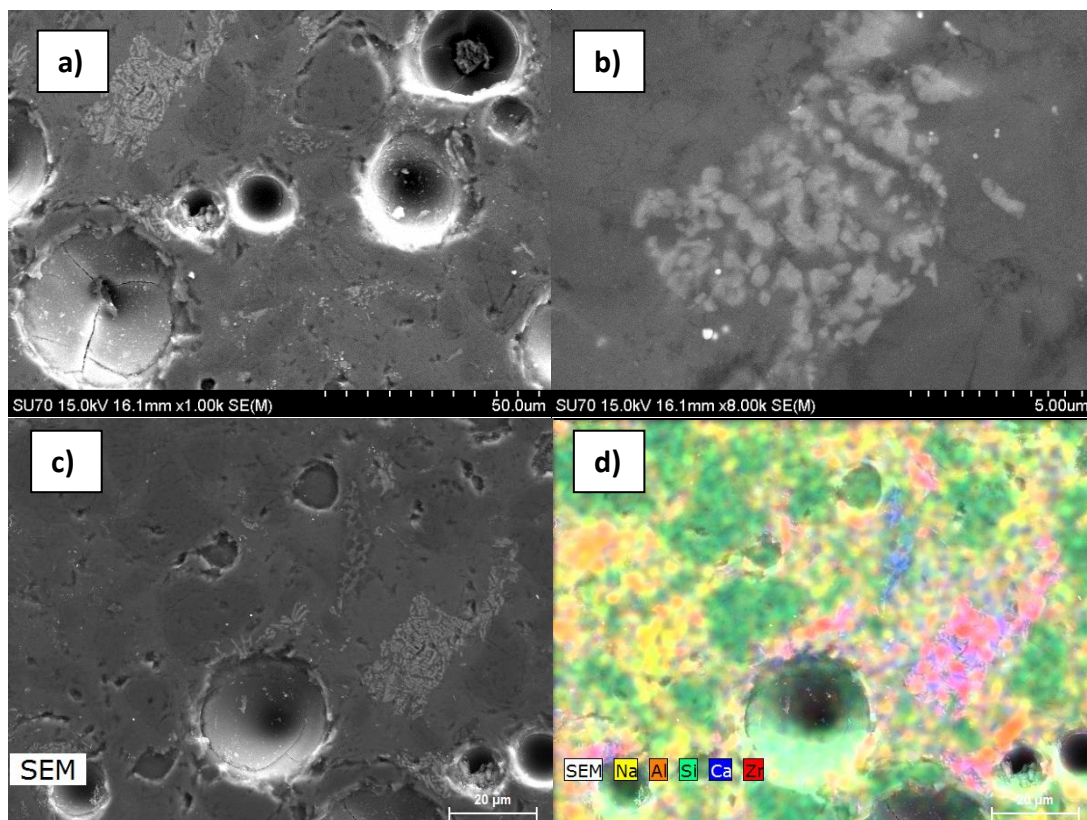


Figura 36 - Micrografias obtidas por análise SEM (duas ampliações), da superfície de corte polida da amostra Iridium (a e b), e mapa de EDS da superfície de corte polida (c e d).

Tendo em conta as características da pasta e produto da Ariosteia e outros estudos sobre porcelanato anortítico foram preparadas mais umas pastas.

As novas composições, **Tabela 24**, foram processadas do mesmo modo que as anteriores e sinterizadas com a mesma curva de cozedura. Foi escolhida a argila de cor de queima mais clara para todas as composições. Da composição A1 e A2 difere o feldspato usado, sendo na A1 um feldspato potássico, e na A3 um feldspato sódico. A última composição foi feita a redução de calcite, pois em elevadas quantidades gera muita porosidade, foi usado o feldspato A e adicionada uma percentagem de zircão.

**Tabela 24 - Composição das novas pastas A1, A2 e A3**

<b>Composição</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>
Argila D	20	20	18
Areia	20	20	23,4
Alumina	12	12	10
Feldspato A	18		48
Feldspato D	-	18	-
Calcite	30	30	6
Zircão	-	-	4,6



**Figura 37 – Fotografia de um provete A1.**

Os resultados obtidos estão na **Tabela 25** mostra os resultados médios da perda ao rubro, retração linear, absorção de água, coordenadas *Lab*. Como seria de esperar, a elevada quantidade de calcite adicionada nas amostras A1 e A2, aumentou significativamente a perda ao rubro, e a absorção de água (logo, a porosidade também). A amostra A1 teve resultados mais interessante ao nível da translucidez, como mostra a fotografia da **Figura 37**, que como se pode ver é apenas um pouco inferior à Iridium, pois a sua coordenada  $L^*$  é também inferior (88,79 quando a Iridium atinge 93).

A análise DRX mostra que as fases cristalinas da amostra A1 são o quartzo, o corundum, a anortite e wollastonite e a badeleíte. A badeleíte é um óxido de zircónio

(ZrO<sub>2</sub>), transparente a translúcido e com altos índices de refração (2,19 n). Este mineral em conjunto com a anortite serão os responsáveis pela translucidez obtida na amostra.

**Tabela 25 – Características técnicas médias das amostras A1, A2 e A3**

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>
Perda ao rubro (%)	12,5	14,4	4,7
Retração linear (%)	7,05	1,5	4,6
Absorção de água (%)	3,05	11,01	6,42
L*	88,79	91,56	88,56
a*	-0,84	-0,19	+0,79
b*	+6,28	+5,97	+6,88
Resistência à flexão (N/mm <sup>2</sup> )	30,55	-	-

Devido à falta de mais tempo, não se fizeram alterações à composição A1, mas seria de interesse: entendendo torná-la mais densa.

# **CAPÍTULO 5**

## **Conclusão**



## 5. Conclusão

Concluiu-se que:

1. Relativamente às novas formulações pasta transparente:
  - A adição de percentagem em peso de matérias-primas de cor branca não aumenta o rendimento do pigmento vermelho e, além disso, diminui as características técnicas do mesmo;
  - A adição de frita transparente aumentou a brancura e aumentou a densidade, contudo o aumento do rendimento do pigmento vermelho é baixo;
2. Relativamente às novas formulações de pasta ExtraBranca s:
  - Mais uma vez, a adição de matérias-primas de cor branca diminui o rendimento do pigmento vermelho e as características técnicas;
  - A adição de frita transparente aumentou a densidade do corpo sinterizado mas não o aumento da translucidez.
  - A adição de frita branqueadora não elevou os valores de brancura e diminuiu as características finais do corpo queimado, como a absorção de água.
3. Relativamente às novas formulações de pasta A1, A2 e A3:
  - A adição de matérias-primas percentual de alumina, calcite e zircão promove o surgimento da anortite que por sua vez está ligada à obtenção de translucidez. Contudo, a presença de calcite prejudica consideravelmente as características técnicas do corpo sinterizado.
  - Apesar da elevada porosidade (6,53%), a amostra A1 consegue atingir um elevado grau de translucidez.

Seria de interesse futuro produzir novas formulações da pasta A1, substituindo a calcite por wollastonite ou dolomite e usar diferentes curvas de cozedura. Também se poderiam utilizar diferentes técnicas coloração do grés-porcelanato, como por exemplo a pigmentação por via seca.





## Referências Bibliográficas

1. Cavalcante, P. M. T.; Dondi, M.; Ercolani, G.; Guarini, G.; Melandri, C.; Raimondo, M.; Rocha e Almendra, E. R., The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceramics International* **2004**, *30* (6), 953-963.
2. Trpcevska, J.; Briančin, J.; Medvecký, L., Microstructure and porcelain stoneware properties. **2002**, *223*, 256-267.
3. <http://www.revigres.com>. (accessed 22-01-2013).
4. Biffi; Giovani, O grés porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego. Faenza Editrice: Brazil, 2002.
5. Heck, C., Gres Porcelanato. *Cerâmica Industrial* **1996**, *01* (21-24).
6. Zanelli, C.; Raimondo, M.; Guarini, G.; Marini, F.; Fossa, L.; Dondi, M., Lâminas Grande de Grés Porcelânico: Propriedades Tecnológicas e de Processo. *Cerâmica Industrial* **2011**, *16* (1), 7-11.
7. Sánchez, E., Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura. . *Parte I* **2003**, *8*, 7–16.
8. Sanchez, E.; Garcia-Ten, J.; Sanz, V.; Moreno, A., Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceramics International* **2010**, *36* (3), 831-845.
9. Zanelli, C.; Baldib, G.; Dondi, M.; Ercolani, G.; Guarini, G.; Raimondo, M., Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties. *Ceramics International* **2008**, *34* (3), 455-465.
10. Menegazzo, A. P. M.; Pachol, J. O. A.; Andrade, A. M.; Gouvêa, D.; Carvalho, J. C., Evaluation of the technical properties of porcelain tile and granite Proceedings of Qualicer: 2002.
11. Franco, O. C.; Hotza, D., Determinação do Teor Ótimo de Zirconita em Massa de Grés Porcelânico. **2006**, *11* (1), 22-27..
12. Sanches, E., Matérias-primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*: 1997.
13. Gomes, C. F., *Argilas - o que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1988.
14. Salem, A.; Jazayeri, S. H.; Rastelli, E.; Timellini, C., Effect of nepheline syenite on the colorant behavior of porcelain stoneware body. *Journal of Ceramic Processing Research* **2009**, *10* (5), 621-627.

15. Sánchez, E.; Orts, M. J.; Cantavella, J. G. V., Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final. *Cerâmica Industrial* **2001**, 6 (15-22).
16. Zanelli, C.; Raimondo, M.; Guarini, G.; Dondi, M., The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, 357 (16-17), 3251-3260.
17. Taskiran, M. U.; Demirkol, N.; Capoglu, A., A new porcelainised stoneware material based on anorthite. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, 25 (4), 293-300.
18. Oliveira, A. P. N., Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. *Cerâmica Industrial*, **1998**, 3, 34-41.
19. De Noni, A.; Hotza, D.; Soler, V. C.; Vilches, E. S., Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. *Materials Science and Engineering* **2010**, 527 (7-8), 1730-1735.
20. Coelho, A. C. V.; Santos, P. d. S., Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades Química Nova. **2007**, 30(1), 146-152.
21. Salvador, L. Z. F., Estudo da piroplasticidade em porcelanato. Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2009.
22. Meira, J. M. L., Argilas: o que são, suas propriedades e classificação. Comunicações técnicas - Visa consultores: **2001**; Vol. IX.
23. Perez, F., *Fundentes: Como Escolher e Como Usar*. Cerâmica Industrial. **2008**, 13, 31-35
24. F.S.Hoppmann; G.Santos; M.R.Morelli, Estudo de fundente e argilito com pontencial para uso em formulações de porcelanato. *Cerâmica* **2012**, 58, 174-185.
25. Carty, W. M.; Senapati, U., Porcelain - Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, 81 (1), 3-20.
26. Gualtieri, M. L.; Romagnoli, M.; Gualtieri, A. F., *Influence of body composition on the technological properties and mineralogy of stoneware: A DOE and mineralogical-microstructural study*. Journal of the European Ceramic Societ,y **2011**, 31 (5), 673-685.
27. Cheng, X. S.; Ke, S. J.; Wang, Q. H.; Wang, H.; Shui, A. Z.; Liu, P. G., *Fabrication and characterization of anorthite-based ceramic using mineral raw materials*. Ceramics International **2012**, 38 (4), 3227-3235.

28. Suvaci, E.; Tamsu, N., *The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles*. Journal of the European Ceramic Society **2010**, 30 (15), 3071-3077.
29. Menegazzo, A. P. M., *Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo grés porcelanato*. Autarquia associada à Universidade de São Paulo: São Paulo, **2001**.
30. Ferreira, A. F. S., *Análise de defeitos em vidrados de pavimento*. Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro: Aveiro, **2011**.
31. Costa, M. *Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos. Processamento e desenvolvimento de cor*. Universidade de Aveiro, **2009**.
32. Blaker, J. W.; Schaeffer, P., *Optics: An Introduction for Technicians and Technologists*. Prentice Hall: **2000**.
33. Zollinger, H., *Color - A Multidisciplinary Approach*. VHC/Wiley-VCH **1999**.
34. Buxbaum, G.; Pfaff, G., *Colour, Pigments and Colouring in Ceramics*. 3<sup>rd</sup> Ed ed.; Wiley-VCH: Michigan University, 2005.
35. <http://sheriffblathur.blogspot.pt/2013/07/cie-lab-color-space.html>. (accessed 20-04-2014).
36. Buxbaum, G.; Pfaff, G., *Industrial Inorganic Pigments*. 3<sup>rd</sup> Ed ed.; 2005.
37. Parmelee, C. W.; Harman, C. G., *Ceramic Glazes*. 3<sup>rd</sup> Ed ed.; Ceramic Book and Literature Service: Boston, 1973.
38. Kingery, W. D., *Introduction to Ceramics*. In *Second Edition*, Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R., Eds. John Wiley & Sons: New York, 1976.
39. <http://www.rc.unesp.br/>. (accessed 11/5/2014).
40. Bhattacharyya, S.; Das, S. K.; Mitra, N. K., *Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain*. Bulletin of Materials Science **2005**, 28 (5), 445-452.
41. Schneider, H., J. Schreuer, and B. Hildmann, *Structure and properties of mullite—A review*. Journal of the European Ceramic Society: Vol. 18, pp 329-344.
42. Born, M.; Wolf, E., *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge University Press: 2002.
43. Fox, M., *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press: **2002**.
44. Wang, S. F.; Zhang, J.; Luo, D. W.; Gu, F.; Tang, D. Y.; Dong, Z. L.; Tan, G. E. B.; Que, W. X.; Zhang, T. S.; Li, S.; Kong, L. B., *Transparent ceramics: Processing*,

- materials and applications*. Progress in Solid State Chemistry **2013**, 41 (1-2), 20-54.
45. <http://schmittdesign.com/lighting/item.php?light=aspect>. (accessed 15/03/2014).
46. <http://smartwindowguide.weebly.com/>. (accessed 15/03/2014).
47. Jiang, D. L., *Transparent Ceramics: One of the Most Important Field of Research and Development of Inorganic Materials*. Journal of Inorganic Materials **2009**, 24 (5), 873-881.
48. Capoglu, A.; Taskiran, M. U. *Processing of ultra white porcelainized stoneware based on anorthite*. Ceramics International, **2004**, 1-3.
49. Martin-Marquez, J.; Rincon, J. M.; Romero, M., *Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles*. Ceramics International **2008**, 34 (8), 1867-1873.
50. Barsoum; M.W., *Fundamentals of Ceramics*. IOP Publishing Ltd.: 2003;.
51. Tilley, R., *Colour and Optical Properties of materials*. John Wiley & Son, Ltd: 2011.
52. Nassau, K., *The Physics and Chemistry of Color The fifteen causes of color* Second Edition ed.; John Wiley & Son: 2001.
53. <http://www.ariostea.it/>. (accessed 05-05-013);
54. Matteucci, F.; Neto, C. L.; Dondi, M.; Cruciani, G.; Baldi, G.; Boschi, A. O., *Colour development of red perovskite pigment  $Y(Al,Cr)O_3$  in various ceramic applications*. Advances in Applied Ceramics, **2006**, 105 (2), 99-106.
55. Ke, S. J.; Cheng, X. S.; Wang, Y. M.; Wang, Q. H.; Wang, H., *Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain*. Ceramics International, **2013**, 39 (5), 4953-4960.
56. Marques, V. M. F.; Tulyaganov, D. U.; Agathopoulos, S.; Gataullin, V. K.; Kothiyal, G. P.; Ferreira, J. M. F., *Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts*. Journal of the European Ceramic Society **2006**, 26 (13), 2503-2510.